

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MAYARA REGINA MUNARO

**OBTENÇÃO DE NANOLAMELAS DE NITRETO DE BORO PARA
NANOADITIVAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL ISOLANTE UTILIZADO EM
TRANSFORMADORES DE POTÊNCIA**

CURITIBA

2017

MAYARA REGINA MUNARO

**OBTENÇÃO DE NANOLAMELAS DE NITRETO DE BORO PARA
NANOADITIVAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL ISOLANTE UTILIZADO EM
TRANSFORMADORES DE POTÊNCIA**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Ciências Exatas, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Edemir Luiz Kowalski
Co-orientador: Dra. Heloisa Nunes da Motta

CURITIBA

2017

Munaro, Mayara Regina

Obtenção de nanolamelas de nitrato de boro para nanoaditivação de óleo vegetal isolante utilizado em transformadores de potência / Mayara Regina Munaro. – Curitiba, 2017

112 f. : il.; grafs., tabs.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica.

Orientador: Edemir Luiz Kowalski

Coorientador: Heloisa Nunes da Motta

Bibliografia: p. 101-112

**1. Óleos e gorduras. 2. Condutividade térmica. 3. Nanopartículas.
I. Kowalsi, Edmir Luiz. II. Motta, Heloisa Nunes da III. Título.**

CDD 620.1895



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor TECNOLOGIA
Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ATA Nº321


**ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE MESTRADO PARA A OBTENÇÃO DO
GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

No dia vinte e um de Fevereiro de dois mil e dezessete às 14:00 horas, na sala Auditório CEPAR, Institutos Lactec, foram instalados os trabalhos de arguição da mestranda **MAYARA REGINA MUNARO** para a Defesa Pública de sua dissertação intitulada **OBTENÇÃO DE NANOLAMELAS DE NITRETO DE BORO PARA NANOADITIVAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL ISOLANTE UTILIZADO EM TRANSFORMADORES DE POTÊNCIA**. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: EDEMIR LUIZ KOWALSKI (UFPR), LUCIMARA STOLZ ROMAN (UFPR), MARCELA MOHALLEM OLIVEIRA (UTFPR). Dando início à sessão, a presidência passou a palavra a discente, para que a mesma expusesse seu trabalho aos presentes. Em seguida, a presidência passou a palavra a cada um dos Examinadores, para suas respectivas arguições. A aluna respondeu a cada um dos arguidores. A presidência retomou a palavra para suas considerações finais e, depois, solicitou que os presentes e a mestranda deixassem a sala. A Banca Examinadora, então, reuniu-se sigilosamente e, após a discussão de suas avaliações, decidiu-se pela aprovação da aluna. A mestranda foi convidada a ingressar novamente na sala, bem como os demais assistentes, após o que a presidência fez a leitura do Parecer da Banca Examinadora. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, EDEMIR LUIZ KOWALSKI, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos membros da Comissão Examinadora.

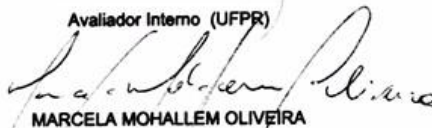
CURITIBA, 21 de Fevereiro de 2017.


EDEMIR LUIZ KOWALSKI

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


LUCIMARA STOLZ ROMAN

Avaliador Interno (UFPR)


MARCELA MOHALLEM OLIVEIRA

Avaliador Externo (UTFPR)

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Edemir Luiz Kowalski, meu orientador, pela paciência e sabedoria, impulso e serenidade nos momentos de dúvidas e pelo direcionamento e foco no desenvolvimento dessa pesquisa.

Ao prof. Dr. Aldo José Zarbin, pela atenção, experiência e conhecimento compartilhado sobre o vasto e intrigante mundo da Nanociência.

As pesquisadoras dos Institutos Lactec: Heloisa, Joseane, Luciane e Marilda pela vasta contribuição teórica e experimental, discussões, sugestões e total suporte no desenvolvimento dessa pesquisa. Em especial, pela atenção e compreensão nos meus primeiros passos como pesquisadora em uma nova área de conhecimento.

A todos os técnicos e pesquisadores dos Institutos Lactec que me auxiliaram e atenderam as minhas dúvidas nas questões práticas de um laboratório e por me acompanhar, colaborar e motivar durante o desenvolvimento de toda a pesquisa.

Aos Institutos Lactec e a Copel, pela estrutura física e suporte financeiro no desenvolvimento desse trabalho.

Às minhas irmãs, pela paciência e compreensão em momentos de desânimo e incertezas e pelo encorajamento em concluir mais uma etapa da minha vida profissional.

*Se não puderes ser uma estrada,
Sê apenas uma senda,
Se não puderes ser o Sol, sê uma estrela.
Não é pelo tamanho que terás êxito ou fracasso...
Mas sê o melhor no que quer que sejas.*

(PABLO NERUDA)

RESUMO

Os transformadores de potência são elementos fundamentais, de alto custo e estão presentes desde a geração até a distribuição de energia elétrica. A confiabilidade e a vida útil desses equipamentos dependem da preservação do seu sistema de isolamento elétrico interno, constituído por um fluido e uma isolação sólida, que apresenta degradação ao longo do tempo devido ao calor interno gerado. O óleo isolante possui a dupla função de isolar e refrigerar esse sistema, mas a sua baixa condutividade térmica implica em transformadores maiores para a dissipação do calor com o meio. A presente pesquisa teve como objetivo obter um fluido nanoaditivado com elevada condutividade térmica sem comprometer as propriedades de isolação elétrica para aplicação em transformadores de potência. Nanolamelas bidimensionais (2D) de nitreto de boro hexagonal (h-BN) foram obtidas por diferentes parâmetros da técnica de esfoliação líquida em solvente e dispersas em óleo vegetal. Nanotubos de nitreto de boro e nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) também foram usados como aditivos no óleo em diferentes concentrações, visando a comparação do desempenho de diferentes nanopartículas para a melhoria das propriedades do fluido base. O uso de ácido oleico como surfactante foi avaliado nas propriedades térmicas e na estabilidade dos nanofluidos obtidos. A eficiência das rotas da técnica de esfoliação líquida foi avaliada por difração de raios X, espectroscopia Raman e UV-Vis, microscopias eletrônicas de Varredura e Transmissão (MEV e MET). Foi proposto um processo de esfoliação otimizado com a dispersão de h-BN em uma mistura de solventes (20% IPA em água) durante 3 h no ultrassom, seguido de centrifugação à 1500 ou 3000 rpm. As formulações de nanofluidos foram caracterizadas por ensaios de condutividade e difusividade térmica, calorimetria exploratória de varredura (DSC), imagens de MET das dispersões em óleo e espectroscopia dielétrica por impedância no domínio da frequência. A nanoaditivação não apresentou mudança significativa na morfologia e nas propriedades térmicas dos fluidos. Em relação às propriedades dielétricas, foi observado aumento no fator de dissipação, principalmente nos nanofluidos aditivados com nanotubos de nitreto de boro. Supõe-se que garantir a suspensão e a estabilidade das nanopartículas no óleo seja crucial para a melhora e manutenção das propriedades térmicas e dielétricas dos nanofluidos.

Palavras-chave: Óleo vegetal. Nanofluido. h-BN. Condutividade térmica. Nanopartículas 2D. Transformadores de potência.

ABSTRACT

Power transformers are key elements of high cost and are present from generation to distribution of electricity. The reliability and useful life of these equipment depends on the preservation of its internal electrical insulation system, consisting of a fluid and a solid insulation, which presents degradation over time due to internal heat generated. The insulating oil has the dual function of isolating and cooling this system, but its low thermal conductivity implies larger transformers for heat dissipation to the environment. The present research had as objective to obtain a nanofilled fluid with high thermal conductivity without compromising the properties of electrical insulation for application in power transformers. Two-dimensional (2D) nanosheets of hexagonal boron nitride (h-BN) were obtained by different parameters of the liquid exfoliation technique in solvent and dispersed in vegetable oil. Boron nitride nanotubes and titanium dioxide nanoparticles (TiO_2) were also used as fillers in the oil at different concentrations, aiming at comparing the performance of different nanoparticles for the improvement of base fluid properties. The use of oleic acid as surfactant was evaluated in thermal properties and stability of the obtained nanofluids. The efficiency of the routes of the liquid exfoliation technique was evaluated by X-ray diffraction, Raman and UV-Vis spectroscopy, Scanning and Transmission electron microscopy (SEM and TEM). An optimized exfoliation process with the dispersion of h-BN in a solvent mixture (20% IPA in water) was proposed for 3 h on ultrasound, followed by centrifugation at 1500 or 3000 rpm. The nanofluid formulations were characterized by conductivity and thermal diffusivity tests, scanning calorimetry (DSC), TEM images of oil dispersions and impedance dielectric spectroscopy in the frequency domain. The nanofillers did not present significant change in the morphology and thermal properties of the fluids. In relation to the dielectric properties, an increase in the dissipation factor was observed, especially in the nanofluids filled with boron nitride nanotubes. It is assumed that ensuring the suspension and stability of the nanoparticles in the oil is crucial for the improvement and maintenance of the thermal and dielectric properties of the nanofluids.

Key-words: Vegetable oil. Nanofluid. h-BN. Thermal Conductivity. Nanoparticles 2D. Power transformers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de isolamento interno de um transformador de potência.....	19
Figura 2 – As estruturas básicas de rede dimensionais: 3D (cristais); 2D (camadas); 1D (varas, tubos, correntes) e 0D (nanopartículas).	35
Figura 3 – Estrutura cristalina do nitreto de boro hexagonal.	37
Figura 4 – Representação dos dois processos de sínteses de nanopartículas.	40
Figura 5 – Esquema da esfoliação líquida de cristais de h-BN em camadas bidimensionais usando técnicas de ultrassom e centrifugação. O álcool isopropílico foi utilizado como solvente (esferas verdes).	45
Figura 6 – Mecanismo de esfoliação líquida, com ultrassom e solvente: em “bons” solventes as nanolamelas são estáveis e não se reagregam; Em “fracos” solventes a agregação e a sedimentação podem ocorrer.	47
Figura 7 – Efeito do tamanho do solvente sobre a estabilidade da esfoliação: (a) As grandes moléculas de solvente previnem a interação entre as camadas e estabilizam a separação; (b) As pequenas moléculas de solvente são expulsas devido à sobreposição do potencial L-J entre as camadas vizinhas.	50
Figura 8 – Imagem dos BNNTs obtidos por síntese experimental adquiridos para a pesquisa.	53
Figura 9 – Esquema das principais etapas da pesquisa experimental.	60
Figura 10 – Esquema do processo esfoliativo do h-BN e as variáveis adotadas no método.	62
Figura 11 – Esquema dos dois processos adotados na obtenção dos nanofluidos com base vegetal.	63
Figura 12 – Medidas de condutividade térmica pela técnica do fio quente transiente: (a) em temperatura ambiente; (b) no banho ultratermostático; (c) detalhe da amostra no banho durante as medidas; (d) amostras de nanofluidos analisados, em sequência: D-TiO ₂ , D-BNNT, D-PS, D-DC, D-PS,S, D-BNNT,S, E-PS e E-DC.	67
Figura 13 – Tensão superficial das misturas de álcool isopropílico (IPA) em água Milli-Q.	69
Figura 14 – Espectros de absorbâncias no UV-Vis das três bases de solvente utilizadas na esfoliação líquida do h-BN: álcool isopropílico (IPA) e misturas de 20% (1:4) e 30% (1,5: 4) de IPA em água.	70
Figura 15 – Caracterizações MEV: (a) imagem do h-BN micrométrico e (b) dos nanotubos de BN analisados como adquiridos comercialmente; (c) e (d) espectros EDS do h-BN	

e dos BNNTs, respectivamente, com tabela de discriminação dos elementos analisados.....	71
Figura 16 – Imagens MET do h-BN micrométrico e das nanolamelas esfoliadas. (a,b) h-BN não esfoliado; (c-m) amostra padrão individual - PI; padrão simultâneo - PS; ultrassom de ponta - UP; mistura de solventes - MS; agitação magnética – AM; e, mistura de solventes e agitação – MSA, respectivamente.....	72
Figura 17 – Imagens MET das nanolamelas esfoliadas. (a-e) amostra com dobro de centrifugação - DC; mistura de solventes e dobro de centrifugação – MSD; e, mistura de solventes, agitação e dobro de centrifugação – MAD, respectivamente.	74
Figura 18 – Imagens MET dos nanotubos de nitreto de boro.	75
Figura 19 – Espectros de DRX do (a) h-BN micrométrico e (b) dos nanotubos de BN (BNNT) em pó.	76
Figura 20 – Difractogramas das amostras esfoliadas por diferentes processos no meio líquido.	77
Figura 21 – Espectros Raman das amostras esfoliadas por diferentes parâmetros. Em detalhe, espectro característico do h-BN com um pico em $1369,53\text{ cm}^{-1}$	79
Figura 22 – Relação entre a quantidade de material disperso <i>versus</i> a intensidade da absorbância: (a) espectros gerados no UV-Vis das dispersões obtidas das amostras esfoliadas; (b) curva de calibração em 400 nm do álcool isopropílico (IPA) e da mistura de 20% de IPA em água.	80
Figura 23 – Imagens MET das nanopartículas de h-BN, BNNT e TiO_2 dispersas e esfoliadas no óleo vegetal. (a,b) amostra D- TiO_2 ; (c,d) amostra D-BNNT; (e,f) amostra D-PS; (g) D-DC, (h) D-PS,S, (i,j) D-BNNT,S; (k,l) E-PS; (m,m) E-DC.	85
Figura 24 – Curva de DSC do óleo vegetal FR3 sem nanoaditivção.	90
Figura 25 – Comparação das curvas de DSC do óleo FR3 sem nanoaditivção e dos nanofluidos.	91
Figura 26 – Fator de dissipação <i>versus</i> frequência do FR3 e dos nanofluidos.....	92
Figura 27 – Quantidade de material disperso em óleo (FR3) medido pela absorbância UV-Vis: (a) absorbância das diluições de uma dispersão de nanolamelas de BN em óleo com massa conhecida; (b) relação da quantidade de nanolamelas dispersas pela absorbância em 500 nm.	94

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Especificações do óleo vegetal a ser utilizado.....	61
Quadro 2 – Relação dos parâmetros experimentais adotados na técnica de esfoliação líquida do h-BN.	62
Quadro 3 – Relação dos parâmetros experimentais adotados na produção dos nanofluidos. ..	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros de solubilidade de Hansen para o álcool isopropílico a 25 °C.	47
Tabela 2 – Tamanho médio das partículas esfoliadas calculado pelas Leis de Bragg e Debye Scherrer.....	78
Tabela 3 – Comparação das partículas esfoliadas, retidas no sobrenadante, quantificadas pela absorvância no UV-Vis e pelo material retido no béquer após evaporação do solvente.....	81
Tabela 4 – Valores de condutividade térmica dos nanofluidos em temperatura ambiente (~20 °C) e a 50 °C em comparação com o óleo vegetal FR3.....	88
Tabela 4 – Valores de condutividade térmica dos nanofluidos em temperatura ambiente (~20 °C) e a 50 °C em comparação com o óleo vegetal FR3.....	89
Tabela 5 – Resumo das características das amostras enviadas ao Instituto de Materiais Cerâmicos (IMC) e seus respectivos valores de difusividade e de condutividade térmica.	89
Tabela 6 – Concentração das nanolamelas de BN dispersas em óleo (FR3) calculadas pela absorvância no UV-Vis imediatamente após a obtenção do nanofluido e depois de um mês.....	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	- Microscopia de força atômica (<i>Atomic Force Microscope</i>)
BN	- Nitreto de boro (<i>boron nitride</i>)
BNNS	- Nanolamelas de nitreto de boro (<i>Boron nitride nanosheets</i>)
BNNT	- Nanotubos de nitreto de boro (<i>Boron nitride nanotubes</i>)
cm	- Centímetro
CME	- Centro de Microscopia Eletrônica
CNT	- Nanotubo de carbono (<i>Carbon nanotube</i>)
CVD	- Deposição de vapor químico (<i>Chemical vapour deposition</i>)
d	- Diâmetro
DRX	- Difração de raios X
DSC	- Calorimetria Exploratória de Varredura (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
EDS	- Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
eV	- Elétron-volt
g	- Grama
h	- Hora
Hz	- Hertz
IPA	- Álcool isopropílico (<i>Isopropyl alcohol</i>)
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	- Microscopia Eletrônica de Transmissão
mg	- Miligrama
mL	- Mililitro
mm	- Milímetro
MPa	- MegaPascal
nm	- Nanômetro
OMI	- Óleo mineral isolante
ppm	- Partes por milhão
rpm	- Rotações por minuto
SAED	- Difração de elétrons de área selecionada (<i>selected area electron diffraction</i>)
UFPR	- Universidade Federal do Paraná
UV-Vis	- Ultravioleta-visível
V	- Volts
W	- Watt

LISTA DE SÍMBOLOS

~ - Aproximadamente

λ - Comprimento de onda

δ - Letra grega *delta*

°C - Graus celsius

< - Menor que

% - Porcentagem

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	JUSTIFICATIVA.....	17
1.2	OBJETIVOS.....	18
1.2.1	Objetivo Geral	18
1.2.2	Objetivos Específicos.....	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1	INTRODUÇÃO AOS FLUIDOS NANOADITIVADOS	20
2.1.1	Nanofluidos na transferência de calor.....	21
2.1.2	Nanofluidos: variáveis e características na transferência de calor.....	24
2.1.3	Óleos isolantes nanoaditivados.....	27
2.1.3.1	Aplicações em propriedades térmicas	27
2.1.3.2	Aplicações em propriedades dielétricas	31
2.2	NANOESTRUTURAS BIDIMENSIONAIS (2D)	35
2.2.1	O Nitreto de Boro hexagonal (h-BN)	37
2.2.2	A técnica de esfoliação líquida	39
2.2.2.1	A escolha do solvente: tensão superficial e os parâmetros de solubilidade	45
2.3	NANOESTRUTURAS UNIDIMENSIONAIS (1D)	51
2.3.1	Nanotubos de Nitreto de Boro hexagonal (BNNTs)	52
2.3.2	Nanopartículas de Dióxido de Titânio (TiO ₂)	54
2.4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	55
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	60
3.1	MATERIAIS	60
3.2	MÉTODOS.....	61
3.2.1	A esfoliação líquida do h-BN	61
3.2.2	Obtenção dos nanofluidos.....	63
3.2.3	A mistura de solventes: tensão superficial	65
3.2.4	Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS).....	65
3.2.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	65
3.2.6	Difração de raios x.....	66
3.2.7	Espectroscopia Raman.....	66
3.2.8	Espectroscopia UV-Vis.....	66

3.2.9	Condutividade térmica.....	67
3.2.10	Difusividade térmica	68
3.2.11	Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC).....	68
3.2.12	Espectroscopia dielétrica por impedância no domínio da frequência.....	68
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
4.1	ANÁLISES E RESULTADOS PRELIMINARES DA ESFOLIAÇÃO LÍQUIDA ..	69
4.1.1	Tensão superficial da mistura de solventes	69
4.1.2	Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão ...	70
4.1.3	Análise das difrações de raios X.....	76
4.1.4	Análise dos espectros Raman	79
4.1.5	Absorbâncias no UV-Vis.....	80
4.1.6	Considerações sobre a técnica e as caracterizações da esfoliação líquida.....	82
4.2	ANÁLISES E RESULTADOS PRELIMINARES DOS NANOFLUIDOS	85
4.2.1	Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão	85
4.2.2	Condutividade térmica.....	88
4.2.2.1	Difusividade térmica	89
4.2.3	Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC).....	90
4.2.4	Espectroscopia de impedância dielétrica	91
4.2.5	Quantificação por meio de absorbância no UV-Vis	93
4.2.6	Considerações sobre os nanofluidos e suas caracterizações	95
5	CONCLUSÕES FINAIS	98
6	TRABALHOS FUTUROS.....	100
7	REFERÊNCIAS	101

1 INTRODUÇÃO

A demanda crescente por energia instiga o setor elétrico a buscar constantemente alternativas viáveis que permitam maior eficiência energética e maior controle dos sistemas e equipamentos elétricos. Neste contexto, inúmeras pesquisas visam desenvolver materiais, equipamentos e ferramentas buscando minimizar perdas, reduzir custos, aumentar a confiabilidade dos processos e diminuir as manutenções do sistema, otimizando o método de geração, transmissão e distribuição de energia elétrica.

No sistema elétrico, os transformadores de potência são peças fundamentais e de alto custo empregados em todas as fases do processo de produção e uso de energia elétrica, incluindo a sua transmissão e distribuição, pois transferem energia elétrica de um circuito para outro, variando os valores de corrente e tensão [1,2,3]. A confiabilidade e a vida útil desses equipamentos dependem da preservação do seu sistema de isolamento elétrico interno, o qual é formado basicamente por dois tipos de materiais: a isolação denominada sólida que é constituída de papel de natureza molecular celulósica e a parte líquida que é composta por fluidos isolantes, geralmente óleos minerais ou vegetais, os quais apresentam degradação de suas propriedades de isolamento elétrico ao longo do tempo.

A degradação do sistema de isolamento elétrico ocorre, entre outros fatores, porque as perdas na parte ativa, constituída pelos enrolamentos (bobinas de cobre) e pelo núcleo (material ferromagnético que transfere a corrente dos enrolamentos) geram significativo calor interno que, se não for devidamente trocado com o meio pela convecção natural do fluido isolante, pode aumentar significativamente a taxa de envelhecimento e reduzir a vida útil dos sistemas de isolação [1,2,4-6]. Nota-se, então, que um dos objetivos básicos da concepção destes equipamentos é limitar as temperaturas internas, de forma a equilibrar o calor gerado pelo carregamento elétrico com a capacidade de transferência de calor do sistema de circulação do óleo isolante e deste com o meio externo [1,5].

Dessa forma, o óleo isolante utilizado em transformadores possui duas funções principais: proporcionar a isolação elétrica e refrigerar o sistema interno do equipamento. Os fluidos isolantes devem ser altamente estáveis para evitar as descargas elétricas parciais, garantir o isolamento elétrico e promover a troca térmica por convecção para a refrigeração do transformador. Logo, alterações nas características físico-químicas do óleo impactam diretamente o desempenho desses equipamentos [4,5,7,8].

Os transformadores de potência são projetados para terem vida útil entre 35 e 40 anos, porém, este parâmetro é muito dependente da deterioração do seu sistema isolante e,

consequentemente, é influenciado pela temperatura de operação. Além disso, o sistema elétrico brasileiro tem operado acima da capacidade nominal de seus equipamentos, como a maioria dos transformadores de potência em serviço nos países industrializados [6]. Esses fatores aceleram a deterioração do isolamento do transformador e reduzem a vida útil econômica, elevando a possibilidade de falhas [2,3,5,9]. Estatísticas recentes mostraram que a vida de um transformador de potência devido a falhas de isolamento dielétrico é de 17,8 anos, bem inferior à expectativa de projeto [6,10,11].

Consequentemente, a limitação da vida útil pode ocasionar a necessidade da substituição dos transformadores, provocando a perda operacional da unidade ou uma manutenção não programada, comprometendo a confiabilidade do sistema, gerando custos adicionais e a necessidade de atendimentos de emergência [4]. Desse modo, a obtenção de fluidos isolantes com melhores propriedades dielétricas e térmicas contribui para reduzir a temperatura de operação e, consequentemente, o envelhecimento do sistema de isolamento do transformador [6,7,11-14].

Neste contexto, a presente pesquisa encontra-se organizada em cinco capítulos. O capítulo um introduz a problematização, justificativa e os objetivos da pesquisa. O capítulo dois aborda a revisão bibliográfica que embasa o desenvolvimento científico desse trabalho, abordando conceitos e pesquisas sobre os nanofluidos, materiais uni e bidimensionais e a técnica de esfoliação líquida. No capítulo três, os materiais e métodos empregados foram divididos em duas seções: obtenção das nanopartículas e dos nanofluidos. O capítulo quatro apresenta os resultados e discussões da fase experimental e, por fim, o capítulo cinco aborda as considerações finais e trabalhos futuros da pesquisa.

1.1 JUSTIFICATIVA

Os óleos isolantes (minerais e vegetais) utilizados em transformadores reduzem a degradação do equipamento ao remover o calor gerado na sua operação. No entanto, apesar de serem excelentes isolantes elétricos, os óleos isolantes atualmente utilizados não possuem boa condutividade térmica, levando os transformadores a possuírem tamanho maior do que o necessário. Logo, aumentando a capacidade de troca térmica dos fluidos isolantes, pode-se obter:

- a. redução das dimensões dos transformadores para a mesma capacidade, diminuindo o consumo de materiais para sua fabricação e utilização e, eventualmente, seu custo;

- b. melhoria na eficiência energética dos transformadores existentes;
- c. aumento da vida útil dos equipamentos, fornecendo maior confiabilidade ao sistema elétrico e a redução de custos adicionais e danos ao sistema e à concessionária;
- d. redução do impacto ambiental no caso de vazamento acidental do fluido.

Em vista disto, essa dissertação propõe uma avaliação dos efeitos da inserção de nanopartículas sólidas, obtidas por uma rota de síntese física, e suspensas no óleo isolante vegetal sobre as propriedades físicas, dielétricas e de condutividade térmica do fluido nanoaditivado.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Formular e avaliar as propriedades físico-químicas de fluidos nanoaditivados à base de óleo vegetal isolante adicionado de nanopartículas uni (1D) e bidimensionais (2D) de nitreto de boro hexagonal (h-BN) e comparar com a adição de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) para utilização em transformadores de potência.

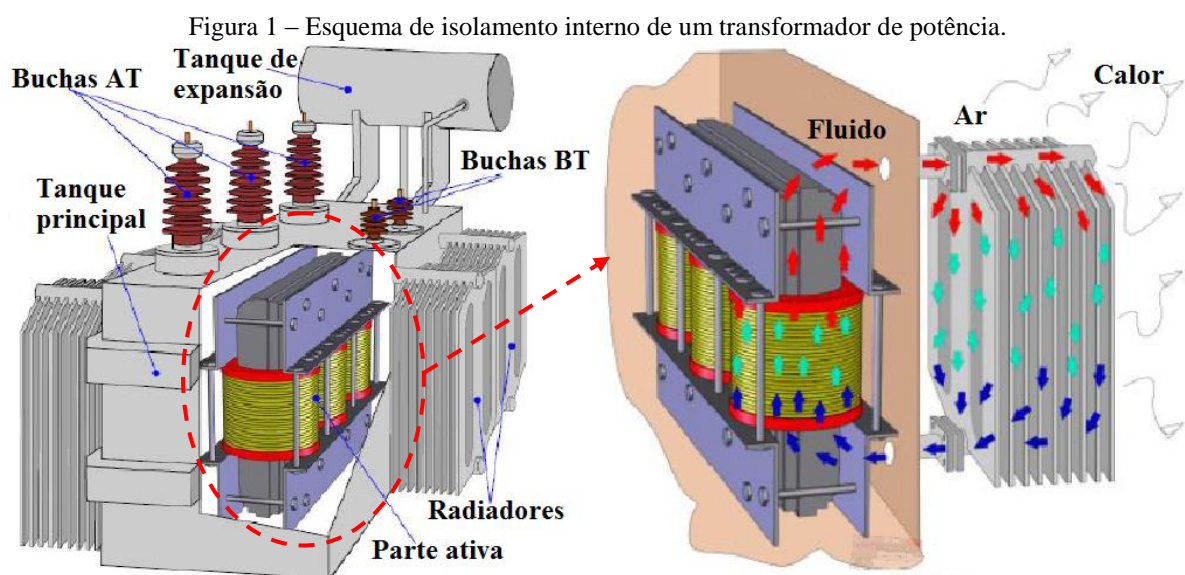
1.2.2 Objetivos Específicos

- a. realizar e otimizar a técnica de esfoliação líquida do nitreto de boro hexagonal para a obtenção das nanolamelas bidimensionais;
- b. caracterizar e avaliar as nanolamelas 2D de h-BN produzidas, variando-se diferentes parâmetros do processo esfoliativo em meio líquido, tais como tipo de solvente e ultrassom e rotação de centrifugação;
- c. preparar e caracterizar as propriedades físico-químicas das suspensões estáveis destas nanolamelas de nitreto de boro hexagonal em óleo vegetal isolante;
- d. preparar e caracterizar as propriedades físico-químicas das suspensões de nanotubos de nitreto de boro em óleo isolante de base vegetal;
- e. comparar os óleos nanoaditivados com os nanomateriais de nitreto de boro com os óleos nanoaditivados com as nanopartículas de TiO_2 ;
- f. avaliar as propriedades dos óleos nanoaditivados desenvolvidos em comparação com o óleo isolante convencional por meio de análises térmicas e dielétricas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A disponibilidade de energia é uma das questões mais importantes que a humanidade enfrenta e afeta diretamente o desenvolvimento de qualquer sociedade. Atualmente, bilhões de pessoas ao redor do mundo carecem de energia e um dos principais objetivos sociais é adquirir a capacidade de produzir energia de forma sustentável, contínua e a um baixo custo. Dessa forma, inovações em nanotecnologia e outros avanços na ciência dos materiais podem facilitar a transformação dessa visão de energia mais acessível e a baixo custo em realidade [12,15].

A energia elétrica é uma das principais formas de energia disponibilizada para a sociedade e seu fornecimento aos consumidores depende de um complexo sistema de geração, transmissão e distribuição, no qual se destacam os transformadores, equipamentos capazes de aumentar ou reduzir a tensão do sistema elétrico [1-3]. Nesse processo, o calor gerado na operação desse equipamento deve ser dissipado por meio da refrigeração por convecção natural do fluido isolante, localizado na parte ativa, como mostra a Figura 1, porque os materiais isolantes se deterioram devido às altas temperaturas de trabalho e à presença de oxigênio e umidade. A deterioração térmica afeta as propriedades elétricas da isolação, podendo gerar falhas no transformador e implicar na interrupção do fornecimento de energia. O óleo do transformador tem, relativamente, baixa condutividade térmica, o que dificulta a troca térmica do sistema de isolamento e contribui para a diminuição da vida útil do equipamento [13,14].



Fonte: UNIVERTEC (2013) [16].

O calor de convecção ocorre quando o fluxo de massa de um fluido transporta calor juntamente com o fluxo do fluido. Esse processo pode ser natural, por meio da diferença de densidades do fluido devido a gradientes de temperatura [17,18] e melhorado devido alteração na geometria do fluxo, nas condições de fronteira ou por meio do aumento da condutividade térmica do fluido [19]. Assim, a melhoria de qualquer uma destas propriedades levaria ao aumento na troca de calor, onde a condutividade térmica de fluidos desempenha um papel vital no desenvolvimento de eficientes equipamentos de transferência de calor.

Logo, com a crescente concorrência entre as concessionárias de energia para aumentar a produção e minimizar os custos, as indústrias têm forte necessidade de desenvolver avançados fluidos de transferência de calor. Dessa forma, pode-se obter um novo sistema de isolamento óleo-papel, com alta condutividade térmica, maior resistência dielétrica e menor volume, em comparação com os sistemas de isolamento convencionais, a fim de reduzir o volume e a massa de transformadores de potência, bem como os custos do sistema elétrico. E, por fim, favorecer a confiabilidade operacional em longo prazo e a tendência industrial para a miniaturização de componentes [7,12-14,17-21].

2.1 INTRODUÇÃO AOS FLUIDOS NANOADITIVADOS

A conversão e transporte de energia ocorrem em níveis atômicos ou moleculares. Nesse sentido, considerando escalas de tamanho extremamente reduzidas, as ciências que tratam de diversos fenômenos, propriedades e materiais no nível nanométrico (1 nanômetro, $\text{nm} = 1 \times 10^{-9}$ metros) são a Nanociência e Nanotecnologia [12,13,17]. Nanomaterial é aquele que apresenta uma propriedade exclusiva de seu tamanho reduzido, dessa forma, novas propriedades eletrônicas, ópticas, fotoquímicas, magnéticas, eletroquímicas, catalíticas e de transporte são esperadas, diferenciando-se do material micrométrico [22-24]. E esse é o grande fascínio que motiva o desenvolvimento da nanociência, pois fora dos aglomerados macroscópicos, os efeitos quânticos tornam-se mais pronunciados e os elementos químicos começam a expor outros padrões de reatividade. Desse modo, novos materiais, propriedades e possibilidades de utilização podem ser obtidos em vários campos tecnológicos tais como eletrônica/optoeletrônica, catálise, armazenamento e conversão de energia, biomedicina, sensores, entre outros, por meio do controle das dimensões e dos formatos das partículas nos materiais já conhecidos [12,22-25].

Uma revolução no campo dos fluidos de transferência de calor ocorreu em 1995, quando Choi; Eastman [14] introduziram o advento dos nanofluidos. Uma nova classe de

suspensões líquidas foi desenvolvida pela adição de pequenas concentrações de partículas sólidas com dimensões nanométricas dispersas homogeneamente no fluido base. O objetivo da formulação desse novo fluido foi aumentar a condutividade térmica e a transferência de calor, uma vez que fluidos de troca térmica convencionais, tais como água, etileno-glicol, óleo de motor, entre outros, têm tipicamente baixa condutividade térmica em relação a materiais sólidos, melhorando assim essa propriedade do fluido quando adicionado partículas ultrafinas [12-14,17-19,26-34].

Embora numerosos estudos e experimentos sobre a condutividade térmica de dispersões contendo partículas sólidas macro e milimétricas já tinham sido desenvolvidos há mais de 100 anos por Maxwell, em comparação com os outros tipos de fluidos, os nanofluidos favorecem o transporte mais eficiente de energia térmica devido à grande área superficial em relação ao volume das nanopartículas, o que também contribui para a estabilidade das suspensões sem alteração química do fluido base [12-14,17,26-35].

Mesmo com pequenas porcentagens volumétricas, a nanoaditivação de fluidos apresenta melhoras significativas na condutividade térmica. No entanto, ainda é um desafio desenvolver nanofluidos estáveis em longo prazo, com propriedades controladas para aplicações de troca térmica, bem como a compreensão do desempenho das nanopartículas sobre as propriedades do fluido base [12,14,17,26-36].

2.1.1 Nanofluidos na transferência de calor

Os fluidos nanoaditivados são sistemas bifásicos caracterizados pela dispersão coloidal estável de sólidos nanométricos em quantidade extremamente pequena [33] ou com uma dimensão crítica menor que 100 nm [12,28,30,36]. Por dimensão crítica considera-se o tamanho onde alguma propriedade do material é alterada devido à redução em suas dimensões [23]. Possuem grande potencial em aplicações de transferência de calor devido alterações em suas propriedades termofísicas, tais como condutividade e difusividade térmica e viscosidade [36], sendo uma oportunidade no desenvolvimento de equipamentos mais compactos e eficazes para a engenharia, já que a adição de uma pequena porcentagem em volume de nanopartículas pode produzir aumento na condutividade térmica dos fluidos e a rápida circulação das partículas majora o fluxo dos mesmos, acelerando os processos de troca de energia [17-19,26,28,30,33,35,36].

Além da relevante capacidade de troca térmica que melhora significativamente com o aumento da temperatura, em comparação com os fluidos convencionais, os nanofluidos

evitam problemas que partículas macro ou milimétricas podem gerar, principalmente no que diz respeito às obstruções em várias partes do sistema e à falta de estabilidade [12-14,17,26,29,31-34]. Em resumo, as principais vantagens dos nanofluidos são [12]:

- a. elevada área superficial e, portanto, maior superfície para a transferência de calor entre as partículas e o fluido;
- b. alta estabilidade da dispersão com a possível predominância do movimento *Browniano* das partículas;
- c. redução da força de bombeamento, em comparação com o fluido base, para alcançar equivalente transferência de calor;
- d. redução do entupimento que pode ser causado por partículas micrométricas;
- e. propriedades ajustáveis, como a condutividade térmica com a variação da concentração das nanopartículas para atender diferentes aplicações;
- f. contribuição na tendência de miniaturização dos sistemas.

Os nanofluidos devem apresentar suspensão estável (quando o tamanho ou a concentração das nanopartículas se mantêm constante [36]), durabilidade adequada, baixa ou insignificante aglomeração de partículas, ausência de alteração química das partículas ou do fluido, etc. Inúmeros fatores podem influenciar na transferência de calor, tais como estabilidade, viscosidade, superfície de carga, interfaces e morfologia das partículas dispersas. O essencial é garantir a dispersão e a estabilidade dos fluidos nanoaditivados, pois as nanopartículas tendem a se agregar e a se depositar. Por isso, em alguns casos, aditivos ou surfactantes são usados para estabilizá-las [12,13,17,26,33,34,36].

Em síntese, a aglomeração é o principal desafio dos nanofluidos e acarreta na diminuição da condutividade térmica [19,20,26,32,33,36-41]. O grau de aglomeração muda com a natureza dos processos de fabricação, manuseamento e armazenamento. Como consequência, a seleção cuidadosa de métodos de síntese e a adequada caracterização das nanopartículas são necessárias para a concepção de um nanofluido estável.

Alguns tipos de nanopartículas que têm sido utilizados em nanofluidos são os óxidos de cerâmica (Al_2O_3 , CuO) [13,49], nitretos de cerâmica (AlN , SiN) [13], carbonetos de cerâmica (SiC , TiC) [48], metais (Ag , Au , Cu , Fe), semicondutores (TiO_2) [6,45,63,64,66-70], nanotubos de carbono de simples, dupla ou multi camadas [53] e materiais compósitos. Além disso, novos materiais e estruturas são atraentes para utilização em nanofluidos, pois a interface líquido-partícula pode ser dopada com várias outras moléculas [40].

A preparação dos fluidos nanoaditivados pode ser realizada em uma única etapa, onde as nanopartículas são produzidas diretamente no fluido base, ou em duas etapas, que envolve

a síntese de nanopartículas e, em seguida, a dispersão das mesmas no fluido base [12,17,19,21,32-34,38-40]. Diferentes rotas originam morfologias, estruturas e propriedades físicas e químicas distintas, que afetam a qualidade final dos nanofluidos [12].

No processo de uma única etapa, a produção de nanopartículas e a preparação do nanofluido são feitas simultaneamente, dessa forma, não são necessárias as etapas de secagem, armazenamento, transporte e dispersão das nanopartículas, o que acarreta no aumento da estabilidade e na diminuição da aglomeração. No entanto, esse processo possui dificuldade na produção de nanofluidos com alta concentração volumétrica de nanopartículas, não é escalável para além do laboratório e possui custo elevado [12,17,20,32,33,36,39]. Além disso, reagentes residuais são deixados nos nanofluidos devido a incompleta reação ou estabilização, dificultando a explicação do efeito das nanopartículas sem a eliminação do efeito de impureza [20,36].

Já o método de duas etapas é extensivamente utilizado na síntese de nanofluidos, além de ser mais econômico e escalável, visto que as técnicas de síntese de nanopartículas já foram ampliadas para níveis de produção industrial, aumentando a viabilização e a empregabilidade dos nanofluidos [36,39]. As nanopartículas são produzidas e, em seguida, dispersas nos fluidos base com o auxílio de agitação magnética, agitação ultrassônica, moinho de bolas, etc., mas, como as nanopartículas possuem elevada energia superficial, as interações de *van der Waals* entre elas favorecem a formação de agregados. Normalmente é utilizada a técnica de ultrassom para dispersar as partículas e reduzir a aglomeração. No entanto, a dispersão dessas nanopartículas ainda não possui muito controle quanto a obtenção de nanofluidos com diferentes tamanhos, formas e distribuição de nanopartículas, características que ainda não são claras no mecanismo de aprimoramento da condutividade térmica [12,17,32,33,36,37,58].

Alguns processos como o controle do pH, a adição de agentes ativos de superfície (surfactantes) ou a modificação superficial das partículas suspensas podem ser usados para atingir a estabilidade da suspensão [14]. A seleção dos surfactantes depende das propriedades da solução e das partículas. Entretanto, os surfactantes podem afetar o desempenho da transferência de calor, especialmente em temperaturas elevadas, pois podem produzir espumas quando o aquecimento/resfriamento são processos de rotina em sistemas de troca de calor. Além disso, as moléculas tensoativas, ligadas às superfícies das nanopartículas, podem aumentar a resistência térmica entre as nanopartículas e o fluido base e limitar o aumento da condutividade térmica [19,32,33,36].

A estabilidade dos nanofluidos quanto ao tempo pode ser avaliada por diferentes meios, como o método da sedimentação, centrifugação, análises de potencial zeta e espectros

de absorbância no ultravioleta-visível (UV-Vis), sendo que esse último tem grande eficiência porque geralmente existe relação linear entre a intensidade da absorbância com a concentração de nanopartículas no fluido [36,39]. Logo, tanto pela presença de bandas de absorção características dos nanomateriais no comprimento de onda de 190-1100 nm, quanto pelo deslocamento da linha base dos fluidos, é possível avaliar a estabilidade e, sobretudo, determinar a concentração quantitativa dos nanofluidos [36].

2.1.2 Nanofluidos: variáveis e características na transferência de calor

Uma das propriedades mais atraentes dos nanofluidos é o aumento da condutividade térmica, a qual depende de muitas variáveis, incluindo a condutividade térmica do fluido base e das nanopartículas, a fração de volume, o tamanho, a forma, a aglomeração das nanopartículas, surfactantes, valor de pH do fluido e a temperatura [19,28,31,32,37-40,42-45]. Alguns dos parâmetros que interferem na condutividade térmica são:

- a. tamanho da partícula:** a diminuição da nanopartícula pode aumentar a condutividade térmica devido ao aumento na área superficial, diminuição na velocidade de sedimentação e maior estabilidade dos nanofluidos [19,26,32,37,39,42,44]. No entanto, alguns pesquisadores divergiram dessa tendência obtendo aumento de condutividade térmica com partículas maiores em comparação às menores [40,57];
- b. tipo da partícula:** nanopartículas condutoras de ferro (Fe) dispersas em etileno glicol apresentaram o mesmo aumento de condutividade térmica com menor concentração em comparação com partículas cerâmicas de óxido de alumínio (Al_2O_3) [39]. Além disso, partículas semicondutoras aumentaram a rigidez dielétrica, enquanto que isolantes foram desfavoráveis [20,46];
- c. forma da partícula:** nanopartículas com elevada razão de aspecto podem ser mais eficazes no aumento da condutividade térmica [37,45,47]. Por exemplo, nanofluidos aditivados com nanopartículas cilíndricas de TiO_2 obtiveram maior condutividade térmica do que com nanopartículas esféricas [40,45,48,49];
- d. concentração:** normalmente, a relação entre a fração do volume e o aumento da condutividade térmica é linear [19,26,37,39,40], mas ainda é uma questão a ser discutida, pois foram encontradas correlações não-lineares [19];
- e. fluido base:** fluidos com menor capacidade de transferência de calor (baixa condutividade térmica) resultaram em nanofluidos com teores mais elevados de

condutividade térmica, por exemplo, a adição de nanopartículas de Al_2O_3 em etileno glicol apresentou maior condutividade térmica do que em água, na mesma concentração volumétrica [39,40,49];

f. aglomeração: é uma das principais causas que reduz a condutividade térmica [32]; no entanto, alguns pesquisadores acreditam que a agregação de nanopartículas desempenha papel importante no transporte térmico, devido à formação de canais de percolação que proporcionam um trajeto curto para a transferência de calor [50];

g. viscosidade: quanto maior a concentração de nanopartículas dispersas, maior a viscosidade dos nanofluidos [13,45]. Em nanofluidos para uso em transformadores, o aumento da viscosidade pode influenciar na transferência de calor por convecção natural desse fluido;

h. pH do fluido base: valores ótimos de pH variam para cada tipo de fluido. Alguns estudos demonstraram que o controle do pH pode aumentar a estabilidade dos nanofluidos, pois sua alteração cria forças de repulsão entre as partículas causando melhor agitação e, conseqüentemente, estabilização das suspensões, mas esse fenômeno ainda não foi bem explicado [34,39,40,49];

i. temperatura: quanto maior a temperatura maior é o aumento da condutividade térmica dos nanofluidos, devido ao movimento cinético das nanopartículas no fluido [27,39,40,44]. No entanto, essa característica é inconclusiva, pois Masuda et al. não observaram essa tendência ao dispersar Al_2O_3 em água [40];

j. surfactante: a condutividade térmica pode variar amplamente em relação ao tipo de aditivo e concentração. Estudos demonstraram aumento de condutividade térmica com a adição de agentes tensoativos, mas seu excesso é desfavorável [39,40,46].

Em resumo, as propriedades e o comportamento dos nanofluidos dependem da composição, quantidade, tamanho, forma, propriedades térmicas do material disperso, viscosidade, densidade, pH e parâmetros termo-físicos do fluido base, além da presença de surfactantes e da temperatura. Ainda, a aplicação prática dos nanofluidos depende, por sua vez, da habilidade das nanopartículas em permanecerem suspensas e quimicamente inertes no fluido [32]. A velocidade de sedimentação das partículas é menor quanto maior a viscosidade do fluido base, quanto menor for a diferença entre as densidades da partícula e do fluido base e quanto menor for o tamanho das mesmas. Porém, as menores nanopartículas possuem maior energia superficial, majorando a possibilidade de agregação [12,18,19,28,31-33,37,39,40,42-45].

O aumento da condutividade térmica em nanofluidos ainda não é consenso entre os pesquisadores. Enquanto alguns trabalhos relataram aumentos de condutividade térmica em nanofluidos com pequenas frações de nanopartículas [53], outros não observaram alterações em relação ao fluido base [51,56]. No entanto, a diversidade dos trabalhos quanto ao preparo dos nanofluidos dificulta a comparação dos resultados entre as diferentes pesquisas.

Keblinski et al. [50] descobriram que os modelos teóricos estabelecidos para materiais compósitos foram capazes de explicar o comportamento dos nanofluidos estudados e propuseram quatro possíveis mecanismos: o movimento *Browniano* das nanopartículas, as camadas de nível molecular do líquido na interface líquido/partícula, a natureza de transporte de calor entre as nanopartículas e o agrupamento de nanopartículas. Foi observado que o movimento *Browniano* (movimento aleatório das partículas suspensas devido às colisões com as moléculas do fluido) é muito lento para transportar quantidade significativa de calor através do fluido e pode ser ignorado, pois a contribuição de difusão térmica é muito maior, no entanto, esse movimento poderia ter papel indireto na aglomeração de nanopartículas para aumentar a transferência de calor; a presença de uma camada interfacial molécula/líquido não parece ser unicamente responsável para o aumento anômalo de condutividade térmica e é mais eficaz quanto menor for o tamanho da partícula; já o agrupamento de nanopartículas possui efeitos positivos e negativos sobre o aumento da condutividade térmica [21,34].

Evans et al. [52] apresentaram uma análise baseada na teoria cinética e em simulações de dinâmica molecular e concluíram que a condutividade térmica de nanofluidos foi bem descrita pela teoria e não mostrou melhorias significativas devido aos efeitos associados com o movimento *Browniano* e efeitos hidrodinâmicos, sugerindo que outros efeitos, como o agrupamento de partículas, são responsáveis por aumentos de condutividade térmica [51,52]. Já outros pesquisadores argumentaram que a condutividade térmica dos nanofluidos deve ser dependente do movimento microscópico (Movimento *Browniano* e forças interparticulares) e da estrutura das partículas [34].

Dessa forma, ainda não foi possível estabelecer um mecanismo para explicar universalmente o comportamento de nanofluidos. Existem muitas discrepâncias e inconsistências nos dados de condutividade relatados devido a compreensão limitada da natureza de condução de calor em nanofluidos, da má caracterização das suspensões e da insuficiência de entendimento teórico dos mecanismos responsáveis pelas alterações nas propriedades dos materiais [12,19,21,33,40,42,58].

Vale salientar que em quase todos os nanofluidos descritos na literatura a distribuição do tamanho de partículas é desconhecida. Mesmo que a distribuição de tamanhos para as

partículas em estado de pó seja conhecida, para o método de produção de duas etapas, os efeitos de aglomeração de partículas ou sedimentação da suspensão são geralmente desconhecidos [40]. Consequentemente, comparando os fluidos nanoaditivados entre as pesquisas experimentais, existem muitas inconsistências inerentes devido à ausência de informações sobre aglomeração, sedimentação e distribuição de tamanho de partículas dispersas no fluido. Esta falta de caracterização da suspensão poderia ser responsável por algumas das discrepâncias nas propriedades térmicas e nas taxas de transferência de calor descritas na literatura [40].

2.1.3 Óleos isolantes nanoaditivados

Nos últimos anos, pesquisadores têm estudado o preparo desse tipo de fluido baseado em óleos isolantes para as mais diversas aplicações. No entanto, o uso dos nanofluidos ainda carece de estudos nas áreas de síntese e das propriedades físico-químicas. Isso se justifica devido à falta de concordância entre os resultados obtidos por diferentes pesquisadores, como será visto mais adiante, havendo a necessidade de trabalhos teóricos e experimentais a fim de compreender o comportamento desses materiais compósitos e adequar uma rota de produção escalável, reproduzível e de baixo custo.

Alguns pesquisadores têm estudado o preparo de nanofluidos baseados em óleos isolantes para transformadores e avaliado suas propriedades [7,11-13,17-19,26,33-43]. A seguir, serão abordados alguns exemplos de nanofluidos, preparo, caracterização e suas principais aplicações, destacando as propriedades térmicas e dielétricas importantes para fluidos isolantes utilizados em transformadores de potência.

2.1.3.1 Aplicações em propriedades térmicas

Em 2008, Choi e sua equipe [13] prepararam e avaliaram dispersões de nanopartículas de Al_2O_3 e AlN em óleos isolantes de transformadores, utilizando ácido oleico como dispersante, para avaliar as propriedades de transferência térmica dos nanofluidos medidas pela técnica de fio quente (vide item 2.4-f, pág. 57). A condutividade térmica dos nanofluidos aumentou de acordo com a fração do volume das partículas e com a condutividade térmica da própria partícula sólida. Os resultados apresentaram aumento máximo de 8% em condutividade térmica e 20% no coeficiente global de troca térmica para 0,5% de AlN em volume. Já as nanopartículas esféricas de Al_2O_3 a uma fração volumétrica de 4% no óleo melhoraram em 20% a condutividade térmica. No entanto, a quantidade em excesso de

surfactantes tem efeito prejudicial sobre a viscosidade, propriedades térmicas, estabilidade química e, assim, é recomendável controlar a adição do mesmo.

Murshed et al. [45] prepararam nanofluidos por dispersão de nanopartículas esféricas e cilíndricas de TiO_2 em água deionizada, com o uso de ácido oleico e brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) como surfactante. A condutividade térmica foi aferida pelo método de fio quente e variou conforme a quantidade, tamanho e forma do nanoparticulado. Para 5% em volume, as partículas cilíndricas e esféricas aumentaram 33% e 30%, respectivamente, a condutividade térmica. Ainda, verificou-se que os resultados experimentais são notavelmente mais elevados do que aqueles previstos por modelos teóricos existentes.

Pesquisadores reiteraram que nanopartículas cerâmicas são interessantes para uso em nanofluidos de transformadores devido a sua propriedade de isolamento elétrico [13]. Além disso, para fluidos de troca térmica, partículas com grande área superficial seriam boas opções, dessa forma, materiais bidimensionais (2D) possuem grande potencial para esse fim. Uma rota comum para a produção de nanomateriais em camadas é chamada de esfoliação, em que as lamelas individuais de um material tridimensional são separadas umas das outras. Entre os materiais 2D, o nitreto de boro hexagonal (h-BN) possui propriedades interessantes, como excelente condutividade térmica, estabilidade mecânica e inércia química [17,18,81-84].

Taha-Tijerina et al. [17,18] realizaram a síntese e a caracterização de nanofluidos aditivados com nanopartículas bidimensionais de nitreto de boro hexagonal (h-BN) obtidas por meio da técnica de esfoliação líquida. As nanolamelas de h-BN foram dispersas em óleo mineral, sem o uso de surfactantes, com concentrações mássicas de 0,01 à 0,35%. Foi obtido aumento de até 76% na capacidade de troca térmica do fluido original, além da diminuição do fator de dissipação do óleo e do aumento da resistividade elétrica, características interessantes para a aplicação deste nanofluido em equipamentos elétricos. As nanopartículas de h-BN não tiveram influência significativa na viscosidade do fluido base, porém reduziram seu ponto de fluidez.

Os maiores aumentos na condutividade térmica de nanofluidos têm sido observados em suspensões de nanotubos de carbono, que possuem elevada razão de aspecto e alta condutividade térmica, em proporção à fração volumétrica de nanotubos. Contudo, essa propriedade diminuiu com o aumento da condutividade térmica do fluido base [19,31,53].

Choi et al. [53] produziram suspensões de nanotubo de carbono em óleo sintético com concentrações de até 1% em volume. O método do fio quente foi utilizado para avaliar a condutividade térmica das suspensões e foi obtido aumento de até 160% na condutividade

térmica efetiva do fluido com 1% de nanotubos, enquanto que alguns modelos teóricos não previram aumentos maiores do que 10%.

Zhi et al. [54] dispersaram nanoesferas e nanotubos de nitreto de boro (BN) em água, a uma fração de 6% em volume, com o uso de poli (cloreto de dialildimetilamônio) (PDDA) como surfactante e obtiveram aumento na condutividade térmica de 1,6 e 2,6 vezes, respectivamente. Os nanotubos apresentaram os melhores resultados devido a sua elevada razão de aspecto e facilidade em tornar a transferência de calor contínua através de múltiplos contatos entre os tubos. Uma combinação de nanotubos e nanoesferas de BN demonstrou que a condutividade térmica do fluido aumentou, mantendo a viscosidade baixa. Além disso, como resultado de uma maior temperatura de síntese, os nanotubos de BN possuem melhor cristalização do que as nanoesferas. Como os fônons são responsáveis pela transferência térmica em materiais de BN, a melhor cristalização resultaria em menor dispersão dessas partículas e um caminho livre médio de espalhamento mais longo. Isto significa que os nanotubos devem ter maior condutividade térmica e podem melhorar de forma mais eficaz a condutividade térmica de um fluido do que as nanoesferas de mesmo material.

Sadri et al. [55] avaliaram os efeitos da temperatura, tipos de surfactantes e do tempo de ultrassom de ponta na mistura de dispersões de nanotubos de carbono em água destilada sobre as propriedades térmicas e físicas (condutividade térmica e viscosidade) dos nanofluidos e observaram que a condutividade térmica aumentou com a elevação da temperatura e do tempo de ultrassonificação, enquanto houve o decréscimo da viscosidade. O máximo aumento na condutividade térmica foi de 22,31% em relação ao fluido base.

A melhoria na transferência de calor, num primeiro momento, pode ser inferida devido ao aumento da condutividade térmica em nanofluidos. No entanto, o coeficiente de transferência convectiva de calor depende, além da condutividade térmica, da viscosidade, do calor específico e da densidade do fluido. Todas estas propriedades básicas – que são modificadas pela adição de nanopartículas – podem alterar os mecanismos de fluxo e de transporte de calor no fluido, de modo que a influência sobre os coeficientes de transferência de calor é um efeito sinérgico [56].

Thomas et al. [56] analisaram a capacidade de transferência de calor por convecção do óleo mineral aditivado com nanolamelas de h-BN, observando a resposta em tempo-temperatura de um sistema sem gradiente de temperaturas. O estudo experimental consistiu de uma peça metálica que foi imersa no nanofluido em diferentes temperaturas observando o gradiente de temperatura gerado em relação ao tempo. Os autores observaram que a adição de

nanopartículas de h-BN não teve efeito significativo na melhoria do desempenho de transferência de calor do nanofluido.

Embora experiências anteriores da Universidade de Rice [17,18] tenham demonstrado que os nanofluidos com h-BN possuem maior condutividade térmica do que o óleo mineral puro, isso não foi evidenciado nesse mecanismo. Os autores sugerem que durante a têmpera (resfriamento brusco), os gradientes de temperatura locais podem estar causando correntes de convecção naturais no fluido e que a transferência de calor de nanofluidos com h-BN em convecção forçada precisa ser melhor investigada.

Xie et al. [49] dispersaram nanopartículas de Al_2O_3 em água deionizada, etileno glicol e óleo de bomba e investigaram o comportamento da condutividade térmica desses nanofluidos variando o pH do fluido, o tamanho e a concentração volumétrica das nanopartículas, por meio do método de fio quente num banho de ar termostático para manter a temperatura homogênea e constante. Foi observado que o aumento da condutividade térmica foi proporcional ao volume de nanopartículas dispersas no fluido e inversamente proporcional ao pH e à capacidade de transferência de calor do próprio fluido. Além disso, quanto maior a área superficial das nanopartículas, maior a capacidade de transferência de calor das mesmas e do nanofluido.

Em outro estudo similar, Xie et al. [48] analisaram a influência da morfologia de nanopartículas esféricas e cilíndricas de SiC com diâmetro médio de 26 e 600 nm, respectivamente, dispersas em água destilada e etileno glicol em frações volumétricas de até 4,2%, sobre a condutividade térmica. O aumento da condutividade térmica foi proporcional ao volume de nanopartículas dispersas nos fluidos, obtendo os máximos valores de 15,8% e 22,9% para as partículas esféricas e cilíndricas, respectivamente, em água. A forma da partícula afetou a transferência de calor devido ao aumento da área superficial.

Li et al. [57] investigaram a condutividade térmica do etileno glicol aditivado com nanopartículas de h-BN de 70 e 140 nm de dimensão, em diferentes concentrações, e observaram aumento de 30% na condutividade térmica com 5,5% em volume de nanopartículas de 140 nm. No entanto, foi avaliado que nanofluidos com menor concentração em volume de partículas (0,025%) têm maior proporção de aumento na condutividade térmica. Além disso, as maiores nanopartículas apresentaram melhores resultados, mesmo que isso fosse esperado de menores nanopartículas, devido a maior razão de aspecto entre área e volume.

Em outro estudo com etileno glicol, Ilhan et al. [58] dispersaram nanopartículas de h-BN (diâmetro ~70 nm) em água destilada, etileno glicol e em uma mistura de água com

etileno glicol (50% em volume) com o uso de dois tipos de surfactantes: o sulfato de dodecil de sódio (SDS) e a polivinilpirrolidona (PVP), avaliando a estabilidade e a condutividade térmica dos nanofluidos em diferentes concentrações (0,03-3% em volume). Os autores consideraram concentrações ótimas de surfactantes entre 0,05 e 0,3%. Não foi observado aumento significativo da condutividade térmica em baixas concentrações de nanopartículas; já com 3% houve aumento de 26, 22 e 16% nos nanofluidos a base de água, água/etileno glicol e etileno glicol, respectivamente.

2.1.3.2 Aplicações em propriedades dielétricas

Zhang e colaboradores [30,59] prepararam nanofluidos com óleo vegetal isolante aditivado com nanopartículas de Fe_3O_4 modificadas, para melhorar as suas propriedades hidrofóbicas e lipofílicas, e avaliaram as propriedades dielétricas dos mesmos nas frequências de 1×10^{-2} a 1×10^6 Hz com diferentes concentrações. A principal dificuldade encontrada na preparação do óleo nanoaditivado foi a aglomeração das nanopartículas. A rigidez dielétrica do nanofluido foi cerca de 20% maior e a tensão de ruptura cerca de 12% maior que a do óleo base. Este aumento pode ser devido ao aprisionamento de elétrons livres pelas nanopartículas polarizadas, reduzindo a dissipação de corrente elétrica no fluido. Houve aumento na resistividade volumétrica em frequências abaixo de 0,4 Hz e os autores argumentaram que, conforme a frequência aumenta, a duração de cada ciclo do campo elétrico diminui, assim como a probabilidade de capturar elétrons das nanopartículas; já a permissividade relativa foi maior em toda a faixa de frequência. A diferença entre o fator de dissipação do óleo e do nanofluido é muito pequena em frequências superiores a cerca de 1 Hz, abaixo disso o fator de dissipação do nanofluido diminui mais de 1% em 10^{-2} Hz.

Zhou et al. [60] dispersaram nanopartículas semicondutoras ($d < 20$ nm) em óleo mineral por meio de ultrassonificação e verificaram que a rigidez dielétrica aumentou de 6% a 16%, enquanto que as tensões de ruptura por impulso em corrente alternada aumentaram de 23% a 34%. Além disso, a tensão resistiva de nanofluidos semicondutores a 1% de probabilidade de ruptura aumentou de 1,22 a 1,58 vezes em relação ao óleo mineral base.

Du et al. [6] estudaram o desempenho dielétrico de um nanofluido à base de óleo mineral (OMI) contendo 0,075% de nanopartículas de TiO_2 em volume com diâmetro < 20 nm, realizando estudos de envelhecimento acelerado a 130 °C por 6 dias e ensaios de rigidez dielétrica. Os resultados da rigidez dielétrica foram cerca de 20% maiores que do óleo mineral novo e 8% maiores que do OMI envelhecido.

Em outros trabalhos, Du et al. aditivaram o óleo mineral [7] e vegetal [61] com nanopartículas de nitreto de boro com diâmetro médio de 50 nm, em diferentes frações de massa e avaliaram propriedades térmicas e dielétricas. Aumentando a quantidade de BN, a permissividade relativa e a resistência à ruptura sob a ação de corrente alternada também aumentaram e houve a diminuição dos valores de fator de dissipação e da condutividade elétrica. Além disso, com a aditivação de nanopartículas, a temperatura do óleo aqueceu menos ao longo do tempo e dissipou o calor de uma forma mais rápida, ou seja, as nanopartículas melhoraram as propriedades térmicas e dielétricas dos óleos.

Melhores propriedades dielétricas também foram observadas na dispersão de Fe_3O_4 em óleo mineral utilizando como surfactante o CTAB [62]. Diferentes concentrações de nanopartículas e surfactantes foram testados em ensaios de rigidez dielétrica e os resultados indicaram aumento máximo de 10% na tensão de ruptura dielétrica com a adição de até 100 ppm de nanopartículas, ou seja, a tensão de ruptura aumentou de 50,2 kV para 54,4 kV. O aumento acima de um limite na concentração de Fe_3O_4 no óleo reduziu a tensão de ruptura devido à aglomeração das nanopartículas. Um efeito semelhante foi observado com o uso do surfactante, pois até a quantidade de 0,15 g o nanofluido apresentou aumento na rigidez dielétrica chegando ao valor máximo de 54,8 kV. No entanto, o excesso de surfactante se dissociou das nanopartículas e agiu como impureza no óleo, diminuindo a rigidez dielétrica do nanofluido.

Du et al. [63] prepararam nanofluidos misturando nanopartículas de TiO_2 (rutilo, $d < 20$ nm) com o óleo do transformador em concentrações de 0,003 g/L a 0,05 g/L, de modo a melhorar o desempenho dielétrico do óleo mineral. Após o preparo das dispersões, foi deixado um tempo de 24 h antes de qualquer medida dielétrica para diminuir as microbolhas criadas durante a ultrassonificação das amostras. Foi observado que, com o aumento da concentração, a resistência dielétrica melhorou de 71,59 kV para 82,48 kV (concentração de TiO_2 de 0,006 g/L), mas aumentando ainda mais a concentração, a tensão de ruptura tendeu a diminuir. Os autores consideraram que a aglomeração das nanopartículas ocorre quando a concentração de TiO_2 se aproxima da saturação e reduz a tensão de ruptura. Nos testes, a tensão de ruptura dielétrica em corrente alternada e a tensão a 1% de probabilidade de ruptura apresentaram aumento médio de 1,15 e 1,43 vezes em relação ao óleo do transformador, respectivamente.

Lv et al. dispersaram nanopartículas de Al_2O_3 , SiO_2 e TiO_2 em óleo mineral em diversas concentrações, sem o uso de surfactantes, e observaram que a rigidez dielétrica dos nanofluidos depende das propriedades dielétricas das nanopartículas. Partículas

semicondutoras aumentaram a rigidez dielétrica, enquanto que as isolantes foram desfavoráveis [64].

Pughazhendhi et al. [65] dispersaram nanopartículas de TiO_2 e ZrO_2 em óleo mineral e avaliaram melhoras nas propriedades térmicas e dielétricas do nanofluido com baixa concentração de nanoaditivção (0,005% - 0,05% em massa). O aumento nos valores de rigidez dielétrica e resistividade específica foram maiores nos fluidos com TiO_2 , fato que foi explicado pela elevada permissividade relativa da nanopartícula.

Zhi et al. [66] estudaram as propriedades dielétricas do óleo mineral aditivado com nanopartículas de TiO_2 ($d < 20\text{nm}$) submetido a um envelhecimento térmico acelerado a 130°C por 36 dias. Os resultados de tensão de descarga parcial (PDIV) e de resistência à ruptura dielétrica dos nanofluidos foram de apenas 1,1 e 1,4 vezes maiores que do óleo puro, respectivamente, e isso pode ser atribuído à aglomeração e precipitação das nanopartículas de TiO_2 durante o envelhecimento térmico.

Em outro estudo com óleo mineral nanoaditivado com partículas de TiO_2 [67] foi observado o comportamento dielétrico do sistema de isolamento óleo-papel na frequência de 0,1 MHz a 1 MHz. A tensão de início de descarga parcial (PDIV) do sistema óleo-papel com e sem nanopartículas confirmou que as nanopartículas melhoraram a resistência do campo de isolamento e apresentaram menor dependência da rigidez dielétrica com umidade. Além disso, até 70°C , as nanopartículas reduziram o fator de dissipação dos nanofluidos, mesmo com o aumento da umidade, pois acima dessa temperatura as perdas dielétricas foram maiores que a do fluido base.

Algumas propriedades dielétricas do óleo mineral também foram observadas na dispersão de diferentes nanopartículas (Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , ZnO , Al_2O_3 e SiO_2) e surfactantes. O tipo de nanopartícula e de revestimento químico possui grande impacto nas características de um fluido. Nanopartículas magnéticas condutoras melhoraram a rigidez dielétrica do fluido base e todos os nanofluidos reduziram a velocidade de propagação da corrente elétrica. Além disso, em baixas frequências, o valor de permissividade dos nanofluidos aumentou em relação ao fluido base, mas o fator de dissipação também aumentou, demonstrando a existência de mecanismos adicionais de polarização e de condução nos nanofluidos [46].

Atyia et al. [68] dispersaram nanopartículas de TiO_2 em óleo mineral com o uso de brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) como surfactante e analisaram o efeito de diferentes concentrações de surfactante e de nanopartículas no óleo em ensaios de rigidez dielétrica. Foi salientado que a aglomeração das nanopartículas deteriora as propriedades melhoradas dos nanofluidos pela sedimentação e decréscimo da área superficial das partículas em suspensão e

baixas concentrações de surfactante aumenta a estabilidade das nanopartículas. Utilizando concentrações de 0,01-0,03% de surfactante os nanofluidos obtiveram aumento máximo de 27% na rigidez dielétrica com 0,007% em massa de TiO_2 em óleo.

Em outro trabalho semelhante, nanopartículas de TiO_2 ($d < 100$ nm) e CTAB foram dispersos no óleo mineral avaliando a melhor dispersão das nanopartículas e a rigidez dielétrica dos nanofluidos [69]. A melhor quantidade de surfactante para a dispersão das nanopartículas foi de 0,3% em volume e as nanopartículas foram adicionadas no óleo em concentrações volumétricas de 0,1-0,3 g/L. Foi observado aumento da rigidez com o aumento da concentração das nanopartículas em óleo, fenômeno explicado devido a significativa eletronegatividade das nanopartículas de TiO_2 que aumenta a atração por elétrons. Como o processo de ruptura dielétrica é composto pela propagação de elétrons sob a forma de corrente elétrica, quando a concentração de nanopartículas de TiO_2 aumentou, o espaçamento entre as partículas diminuiu, tornando-se armadilhas para os elétrons no óleo.

Rafiq et al. [70] também dispersaram nanopartículas de TiO_2 ($d < 20$ nm) em óleo mineral e observaram que a rigidez dielétrica dos nanofluidos novos e envelhecidos sob tensões de corrente alternada e contínua foi melhorada em relação ao óleo base. A resistência à ruptura dielétrica foi aumentada em 20% e 7% no nanofluido novo e envelhecido, respectivamente. Os autores explicaram que o melhor desempenho dielétrico dos nanofluidos se deve à distribuição uniforme do campo elétrico associado a uma elevada densidade de armadilhas de elétrons criadas pelas nanopartículas de TiO_2 .

Wang et al. [11] dispersaram nanopartículas isolantes (Al_2O_3), condutoras (Fe_3O_4) e semicondutoras (TiO_2) em diferentes concentrações volumétricas (de 5% a 40%) em óleo de transformador e avaliaram a resistência à ruptura dielétrica sob impulsos de corrente elétrica positiva e negativa. A influência de um impulso positivo na resistência à ruptura dielétrica dos nanofluidos aumentou até uma concentração ótima, depois diminuiu devido à aglomeração das nanopartículas. O maior aumento obtido foi de 13% em relação ao óleo base com as nanopartículas de Al_2O_3 em uma concentração de 20%. Já em impulsos de corrente negativos, os nanofluidos apresentaram menor resistência à ruptura. Esse comportamento foi explicado porque as nanopartículas agem como armadilhas de elétrons e o aumento de partículas carregadas negativamente alterou a distribuição do campo elétrico no fluido, causando diferenças na polarização de nanopartículas dielétricas e condutoras.

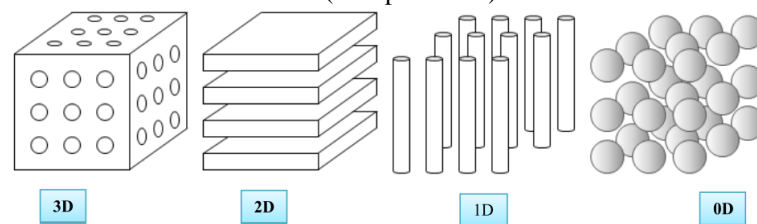
A melhora nas propriedades dielétricas dos nanofluidos, principalmente da rigidez dielétrica, foi explicada por inúmeros autores considerando que as nanopartículas atuam como captadores de elétrons em nanofluidos. Os elétrons produzidos pelo campo elétrico,

responsáveis pela ionização e acumulação de carga no óleo e, portanto, pela ruptura dielétrica, são capturados por essas armadilhas e convertidos em elétrons mais lentos, pelo repetido processo de captura e descaptura no óleo, reduzindo a intensidade do campo elétrico e a ionização molecular. No envelhecimento térmico, a rigidez dielétrica dos óleos já é reduzida devido à maior probabilidade de geração de elétrons livres e acumulação de carga, causada pela formação de subprodutos; nos nanofluidos essa redução é ainda menor devido à ligação das moléculas de subprodutos à superfície das nanopartículas. Dessa forma, o aumento da densidade de armadilhas e o processo de captura e descaptura de elétrons diminuem a velocidade de propagação da corrente elétrica no fluido, a qual requer mais tempo para percorrer a distância entre os eletrodos e provocar a ruptura. Isto permite o aumento da tensão necessária para causar a ruptura dielétrica do material [6,30,59,63,70,71].

2.2 NANOESTRUTURAS BIDIMENSIONAIS (2D)

O estudo de nanopartículas não é trivial, tanto do ponto de vista experimental quanto do teórico, pois o tamanho extremamente reduzido dificulta a caracterização por meio das técnicas convencionais. As partículas são capazes de formar arranjos uni (1D), bi (2D) e tridimensionais (3D), como pode ser observado na Figura 2:

Figura 2 – As estruturas básicas de rede dimensionais: 3D (cristais); 2D (camadas); 1D (varas, tubos, correntes) e 0D (nanopartículas).



FONTE: Yaya et al. (2012) [72].

Estruturas bidimensionais (2D) são definidas como sólidos lamelares com fortes ligações químicas no plano, mas fracas ligações fora do plano, ou seja, os planos são vinculados por forças de *van der Waals*. Quando essas forças são rompidas, ocorre a separação de lamelas, a partir de precursores sólidos 3D, com espessuras extremamente finas, técnica conhecida como esfoliação ou delaminação. As lamelas separadas são geralmente referidas como nanolamelas, onde "nano" refere-se à magnitude da espessura [73,74].

A existência de um cristal bidimensional em estado livre foi teoricamente questionada a mais de 70 anos [75-77] e tem sido desafiante, até então, separar tais materiais em camadas atômicas individuais, pois foi demonstrado que flutuações térmicas deveriam destruir a ordem

cristalina de longo alcance resultando na fusão da estrutura 2D a qualquer temperatura. No entanto, essas monocamadas bidimensionais não são perfeitamente planas e apresentam rugosidade. Essas ondulações na terceira dimensão aumentam a estabilidade do material, como verificado por Meyer et al. em lamelas esfoliadas de grafeno livremente suspensas em um arranjo cristalino de longo alcance [78,79].

O grafeno foi o primeiro material 2D conhecido a existir sem um substrato cristalino e, inclusive, livremente suspenso [78,79]. Em um cristal lamelar, os elétrons são obrigados a adotar uma função de onda 2D modificando assim a teoria de bandas. Por exemplo, o intervalo de bandas do MoS_2 muda de 1,3 eV de seu cristal para 1,9 eV para uma nanolamela esfoliada [73]. E, desde a descoberta do grafeno, materiais em camadas como dicalcogenetos de metais de transição (TMDs – estruturas formadas por uma camada de átomos de metal de transição entre duas camadas de átomos de calcogênios), óxidos metálicos, argilas e outros compostos ganharam interesse renovado [73,80]. Existem muitos tipos de materiais lamelares, que podem ser agrupados em diversas famílias, os mais simples são as lamelas hexagonais do grafeno [77-79] e do nitreto de boro hexagonal (h-BN) (2010) [73,80,81].

Os materiais bidimensionais têm sido muito estudados devido à riqueza de fenômenos físicos incomuns que ocorrem quando o transporte de carga e calor é confinado em um plano. Possuem três características principais que fazem deles altamente promissores para inúmeras aplicações: o confinamento de elétrons permite propriedades eletrônicas muito atraentes; a espessura atômica oferece maior flexibilidade mecânica e transparência óptica; e, o grande tamanho lateral com a espessura ultrafina possibilita grande área de superfície e, assim, alta energia superficial.

Dessa forma, a combinação de excelentes propriedades estruturais, mecânicas e eletrônicas faz com que os nanomateriais 2D sejam potenciais na fabricação de dispositivos eletrônicos/optoeletrônicos, flexíveis e transparentes. Além disso, a sua estrutura eletrônica altamente sensível a estímulos externos, tais como modificação química, campos elétricos, deformação mecânica, dopagem e adsorção de outras moléculas ou materiais, permite maior controle e ajuste dessas propriedades [24,73,81]. Tem sido uma boa escolha como nanomaterial em fluidos de transferência de calor devido à elevada área superficial, todavia, como o grafeno, as camadas precisam ser esfoliadas para atingir seu pleno potencial [17,18,24,73,74,80].

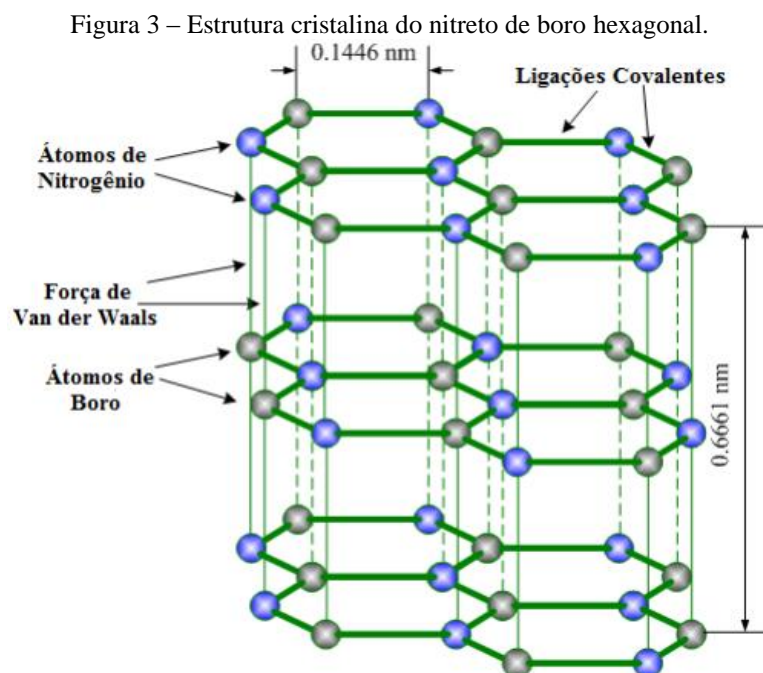
Logo, devido às suas características estruturais lamelares, inspirados pela repercussão do grafeno e impulsionados por suas propriedades estruturais e eletrônicas, grande número de métodos sintéticos, tais como clivagem mecânica, esfoliação líquida, intercalação iônica,

deposição de vapor químico (CVD), sínteses líquido-químicas, etc., têm sido desenvolvidos para a preparação destes nanomateriais lamelares.

2.2.1 O Nitreto de Boro hexagonal (h-BN)

O sucesso na obtenção de uma única camada de grafite (o grafeno) tem estimulado o interesse nas investigações em escala atômica de materiais lamelares, vastamente explorados pela técnica de esfoliação líquida. Esse trabalho tem como foco o nitreto de boro hexagonal que é um material cerâmico com propriedades versáteis, tais como excelente estabilidade mecânica, notável inércia química, ação lubrificante, alta resistividade elétrica e condutividade térmica [17,18,81-84].

O nitreto de boro (NB) é um composto pertencente às famílias IIIA-VA da tabela periódica. A forma cristalina mais estável do nitreto de boro é a hexagonal, a qual tem estrutura em camadas semelhante ao grafite, por isso é ocasionalmente reconhecido como “grafite branco”. É constituído por camadas bidimensionais (2D) alternadas de átomos de boro (B) e nitrogênio (N) vinculados por fortes ligações covalentes sp^2 (uma ligação dupla e duas simples) em um arranjo tipo “colmeia” ($B_3N_3H_6$), onde cada átomo de boro encontra-se circulado por três átomos de nitrogênio e vice-versa (o número de coordenação é três) como ilustra a Figura 3. As ligações interplanares são fracas e, provavelmente, uma mistura de atração iônica entre íons de cargas opostas nos planos adjacentes e ligações de *van der Waals*, formando um cristal anisotrópico tridimensional (3D) [17,82-86].



FONTE: Adaptado de Kopeliovich (2012) [82].

O comprimento das ligações entre os átomos de B e N é igual a $1,446 \times 10^{-10}$ nm, sendo que os ângulos entre as ligações são de 120° , conforme ilustrado na Figura 3 [17,84]. Embora a estrutura geral e os espaçamentos atômicos do h-BN sejam muito semelhantes aos do grafite, diferentemente das ligações C-C deste, os materiais de BN possuem momentos de dipolo locais devido à diferença de eletronegatividade dos átomos de B e N, de forma que a ligação B-N contém um componente iônico significativo, gerando interações mais fortes entre suas camadas. Essa polaridade favorece ainda a localização de átomos de B estritamente acima ou abaixo dos átomos de N, em um empilhamento do tipo AAA, enquanto o grafite possui um empilhamento do tipo ABA. Além disso, suas propriedades eletrônicas são diferentes, enquanto o h-BN é isolante elétrico com grande intervalo entre bandas de energia (5-6 eV), o grafite é um semi-metal com altos níveis de condutividade eletrônica [84-86].

As fortes ligações entre B-N fazem do h-BN um material lamelar mecanicamente resistente [17,18,73,80]. Poucas camadas podem ser sintetizadas por meio de deposição de vapor químico (CVD), esfoliação líquida e outros métodos, como a esfoliação mecânica, mas a obtenção de monocamadas é dificultada devido a polaridade das ligações interplanares do h-BN [17,80,86,116,125]. Uma única lamela de h-BN é considerada o cristal bidimensional mais fino possível, sendo um sistema-modelo para estudar estabilidade e configurações atômicas, como defeitos, bordas e vacâncias e suas interações com os átomos em cristais iônicos [85].

O nitreto de boro foi sintetizado pela primeira vez em 1842 por W.H. Balmain a partir do ácido bórico e cianeto de cálcio, apresentando-se na forma hexagonal, mas até a década de 1940 tinha importância econômica limitada [83]. É produzido sinteticamente com o ácido bórico e trióxido de boro e sua principal forma de comercialização é como pó na cor branca.

A principal vantagem do nitreto de boro em relação ao grafite é a sua estabilidade térmica [82]. O h-BN conserva as suas propriedades de lubrificação até 2760°C em ambiente inerte ou até 870°C em atmosfera oxidante. Além de ser condutor térmico, é um material atóxico, com elevada dureza, alta resistência à corrosão e ponto de fusão próximo a 2600°C [17,82-86]. Estudos indicaram que excelentes condutividades térmicas, resistência mecânica e outras propriedades são obtidas a partir da exposição dos planos (002) do cristal, dessa forma, o processo de síntese por meio da esfoliação líquida facilita a exposição desses planos [17,18,87,110].

Assim como o sólido tridimensional, é esperado que as nanolamelas 2D de h-BN também sejam excelentes condutoras térmicas, entretanto, as investigações sobre as propriedades de transporte térmico de mono e multicamadas de BN têm sido limitadas, com

valores de condutividade térmica estimados entre 300 e 2000 WmK⁻¹. Por exemplo, a condutividade térmica, à temperatura ambiente, de uma amostra com onze camadas empilhadas foi cerca de 360 WmK⁻¹, aproximando-se do valor relatado para o h-BN micrométrico. Recentes estudos têm sugerido que a condutividade térmica de nanolamelas de h-BN deve aumentar à medida que o número de camadas diminui, devido à redução do espalhamento de fônons entre camadas [87,88].

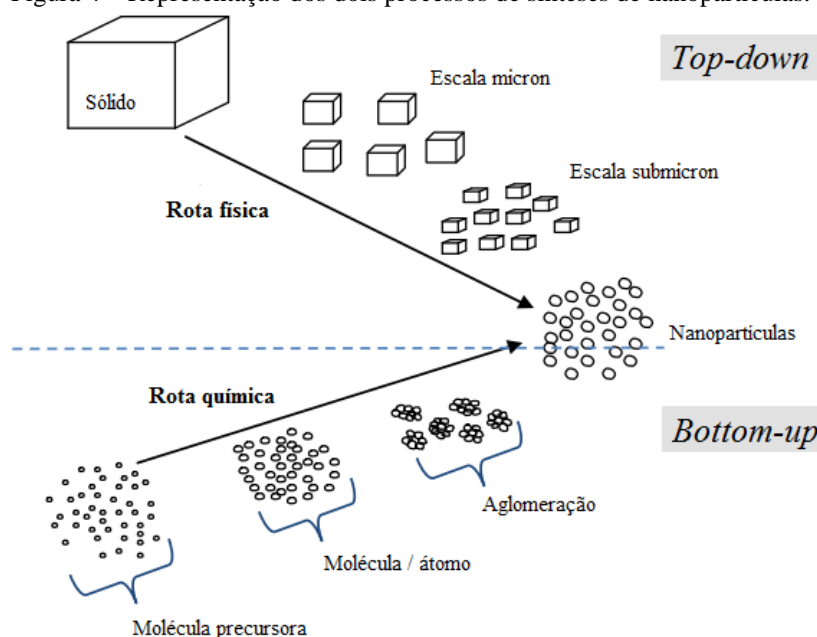
O h-BN é um material extremamente atrativo para uma gama de aplicações em diferentes segmentos econômicos, desde a indústria de cosméticos até a automobilística, na forma de lubrificante, revestimento anticorrosivo, em dispositivos de ambientes oxidativos e de elevadas temperaturas, em compósitos isolantes ou como material dielétrico [17,82-90]. Na gestão térmica, é recomendado por ser condutor térmico, mas isolante elétrico. Dessa forma, esforços têm sido dedicados na exploração dos vários métodos de preparação das nanolamelas de h-BN, bem como a sua estabilidade em dispersões [97].

2.2.2 A técnica de esfoliação líquida

A esfoliação de materiais é uma técnica antiga que supõe ter sido iniciada em 1824 por Thomas H. Webb por meio do aquecimento e esfoliação de um mineral similar à mica transformando-o na vermiculita [73]. Quase 200 anos depois, em 2004, Geim e Novoselov [77] mostraram que uma fita adesiva transparente poderia ser utilizada para esfoliar o grafite em camadas atômicas individuais de grafeno. Esse processo de esfoliação micromecânica de sólidos lamelares teve efeito transformador na ciência e tecnologia de materiais, sobretudo porque estudos tinham sugerido que esses materiais não seriam estáveis após a esfoliação [77-79]. A revitalização do método proporcionou a exploração de propriedades exclusivas das estruturas lamelares bidimensionais, não necessariamente presentes em seus homólogos macroscópicos [73].

O efeito de esfoliar aumenta drasticamente a área superficial de um material, melhorando a reatividade física e química dos compostos, principalmente no caso de materiais catalíticos [73]. Inúmeras estratégias de síntese vêm sendo desenvolvidas para a obtenção de materiais lamelares e podem ser divididas em dois grupos: a síntese de baixo para cima (*bottom-up*) ou métodos químicos e de cima para baixo (*top-down*) ou métodos físicos, como ilustra a Figura 4.

Figura 4 – Representação dos dois processos de sínteses de nanopartículas.



FONTE: Adaptado de Yaya et al. (2012) [72].

Os métodos químicos são baseados em reações químicas e utilizam precursores moleculares ou atômicos para a obtenção das nanopartículas desejadas. Abrangem a deposição de vapor químico (CVD) e crescimento epitaxial e são os preferidos por se tratarem de métodos mais eficazes e possibilitarem maior controle sobre o processo (alta monodispersividade, possibilidade de maior derivação química, alto grau de cristalinidade, integridade química e falta de defeitos) [17,24].

A síntese CVD é considerada importante na síntese de nanomateriais 2D com alta qualidade, onde os precursores reagem em substratos de metal de transição a uma temperatura elevada para formar nanolamelas 2D de mono ou poucas camadas. No entanto, essa técnica requer condições de crescimento severas, tais como elevada temperatura e alto vácuo, possuem tamanho limite na produção de nanolamelas [91,102,103], necessitam de reagentes químicos que são prejudiciais para o ambiente [96] e a diferença de expansão térmica entre o substrato e o filme favorece a presença de falhas e de impurezas devido ao processamento [97,100], aumentando a complexidade e o custo dos processos [91,94].

Os métodos físicos são aqueles em que se manipula o material em escala macro e por meio de processos físicos, tais como clivagem micromecânica, moagem de bolas, esfoliação química e líquida, fragmentam as partículas até que estas fiquem em escala nanométrica [17,91]. O primeiro método utilizado para a obtenção de monocamadas de h-BN foi a técnica de clivagem micromecânica [92], no entanto, assim como a técnica de moagem de bolas [93], é um método com baixo rendimento e controle da morfologia e das bordas das nanolamelas

esfoliadas [94-98]. A fim de contornar essa limitação, as técnicas de esfoliação química, reação de ácido bórico com ureia [99], intercalação de íons de lítio [73,100] e CVD estão sendo consideradas como rotas alternativas para obter materiais bidimensionais [80,91,96-98,101-103] com lamelas maiores e de alta qualidade.

A esfoliação química de h-BN conduz a uma forma simples e de baixo custo para a obtenção de grandes quantidades de nanolamelas de h-BN [101]. A intercalação, muitas vezes de espécies iônicas, aumenta o espaçamento entre camada enfraquecendo a adesão interplanar e reduzindo a barreira de energia para esfoliação com a adsorção de moléculas hospedeiras no espaçamento entre as camadas [73]. Métodos de esfoliação sem reação química são preferidos, a fim de manter a integridade estrutural e eletrônica do material [100]. Vale salientar que cada um destes métodos proporciona um conjunto diferente de vantagens e desvantagens associadas com a finalidade da preparação das nanolamelas de nitreto de boro ou de qualquer outro material bidimensional [102].

Atualmente, as rotas mais populares para a produção de nanolamelas de BN são por meio de deposição de vapor químico e esfoliação líquida [98,103]. Além disso, os métodos tradicionais utilizados para a esfoliação de grafite, como a intercalação de íons, esfoliação mecânica ou redução química não são transferidos ao h-BN por conta da elevada eletronegatividade do nitrogênio quando comparado com o boro, dificultando a esfoliação [81,98,103,104].

Uma estratégia mais recente para a esfoliação é o de expor o material lamelar em ondas ultrassônicas em solvente [17,18,58,73,80,97,98,102-106]. Tais ondas geram bolhas de cavitação que colapsam em jatos de energia, quebrando os cristais lamelares e produzindo nanolamelas esfoliadas, sem a necessidade de oxidação química do material tridimensional [73,80,91,95]. Isso inclui não apenas a esfoliação em ultrassons com solventes orgânicos, mas também de outras abordagens esfoliativas em meios líquidos, como a esfoliação em fase líquida por surfactantes, líquidos iônicos, sais, esfoliação eletroquímica em meios líquidos e o método de esfoliação por cisalhamento. Li et al. [96] desenvolveram um método esfoliativo que explora a expansão volumétrica da água, após o congelamento, para a obtenção de nanolamelas bidimensionais, já que a expansão da água congelada facilita o rompimento das forças de *van der Waals* entre as camadas. Essas estratégias estão ganhando cada vez mais atenção, pois apresentam escalabilidade para a produção de uma grande variedade de (ou praticamente qualquer) nanomaterial 2D [91].

A rota mais simples de esfoliação líquida de materiais lamelares é a esfoliação por ultrassom em solventes ou soluções aquosas com surfactantes. Esta é uma técnica que oferece

muitas vantagens como a redução de custos, escalabilidade, compatibilidade com qualquer substrato, simplicidade, versatilidade, juntamente com o fato de que resulta em pequenas, mas de alta qualidade, nanolamelas esfoliadas que podem ser facilmente transformadas em películas finas, materiais compósitos, entre outras estruturas com diversas aplicações [73,80,94,95,98,106-109]. Esse método é preferível porque não é um processo sensível ao ar e não envolve reações químicas, fatores que melhoram a processabilidade, mantendo as propriedades intrínsecas dos materiais [73,80,98,100,108]. Em comparação com a esfoliação mecânica, é um método eficiente para a produção de maiores quantidades de materiais lamelares, além de permitir a fácil funcionalização das nanolamelas individuais e a formação de novos materiais compósitos [80,106-109]. Entretanto, é difícil o controle do número e do tamanho lateral das lamelas [80,91,95,106,107], além do mais, ainda não há um bom método para avaliar a adequação de um solvente para a efetiva esfoliação. A exploração deste tema é desenvolvida por meio da tentativa e erro testando grande número de solventes [73,100].

A esfoliação líquida cria dispersões de mono ou poucas camadas 2D em vários solventes ou soluções aquosas de surfactantes com a ajuda da ultrassonificação [80,106,107,110]. O processo consiste no uso de pequenas quantidades de materiais lamelares em pó, que são misturados com o solvente para formar uma dispersão de baixa concentração. A solução é então submetida ao ultrassom, seja de banho ou de ponta, durante um tempo determinado, com intensidade suficiente para romper as forças de *van der Waals* entre as camadas atômicas do material. Para a separação de material com poucas camadas dos demais, a solução é posta em uma centrífuga, tendo como resultado um precipitado composto de material pouco esfoliado e um sobrenadante formado pela suspensão de mono e poucas camadas. O sobrenadante então é separado do precipitado e pode ser depositado em substrato como silício, utilizado em caracterizações na forma de dispersão, filtrado a vácuo com membranas filtrantes ou aquecido até a completa evaporação do solvente para a obtenção das nanolamelas esfoliadas em pó [73,80,91,95,98,100,105,106].

A esfoliação líquida de nanolamelas bidimensionais (2D) de h-BN está sendo cada vez mais explorada, entretanto, na literatura, o processo varia fortemente de autor para autor, bem como as variáveis independentes, como tipo e tempo de ultrassonificação, tempo e velocidade de centrifugação, o uso de solventes orgânicos ou não, a combinação de solventes, a concentração inicial das dispersões, entre outras variáveis. A eficiência do processo esfoliativo está estritamente vinculada com a otimização de três parâmetros essenciais:

- a. escolha do solvente;
- b. tempo e tipo/potência de ultrassom;

c. tempo e rotação de centrifugação.

O ultrassom é a etapa mais importante do método que pode ser de banho ou de ponta. É um processo de vibração que utiliza ondas sonoras com determinado comprimento de onda para agitar materiais na solução e é capaz de separar as lamelas da estrutura 3D devido as interações entre as moléculas de solvente e a superfície das partículas [91,97,110]. As ondas se propagam através do líquido causando alternância de ciclos de alta e baixa pressão. Durante o ciclo de baixa pressão (vales), as moléculas de água se separam formando bolhas microscópicas que são comprimidas e implodem ao atingir uma zona de alta pressão (pico) da onda sonora. Durante esta implosão, altas pressões, temperaturas e jatos de líquidos são gerados no local. Este fenômeno é chamado de cavitação. As forças hidrodinâmicas resultantes são capazes de desintegrar aglomerados de partículas em solução. O aumento da densidade do solvente e/ou o aumento da pressão do solvente também irá aumentar o limiar de cavitação [111].

O tamanho da partícula inicial a ser esfoliada também pode ter impacto sobre a eficiência da técnica para determinadas frequências de ultrassom, onde maior rendimento pode ser alcançado se o tamanho dos cristais estiver mais próximo do comprimento de onda do som (vibração de ressonância pode acontecer) [97]. Pesquisadores demonstraram que existe relação diretamente proporcional entre a quantidade de energia fornecida na esfoliação e a concentração final de nanolamelas obtidas [112]. A esfoliação em banhos ultrassônicos de baixa potência possui menor rendimento em comparação com o ultrassom de ponta. A estratégia de esfoliação utilizando o banho ultrassônico seguido do ultrassom de ponta mostrou-se eficaz e produziu suspensões estáveis após um mês [112].

Han et al. [113] esfoliaram quimicamente o h-BN usando uma solução de 1,2-dicloreto e ultrassonificação por 1 h. Os autores sugeriram que a duração da ultrassonificação é um fator importante que deve ser otimizado para o rendimento e minimização dos danos nas lamelas produzidas. É um parâmetro variável e depende do tipo de material a ser esfoliado, solvente, potência do equipamento e, ainda, da finalidade do processo esfoliativo. Alguns autores utilizaram longos tempos de ultrassonificação, como 20 a 168 horas [80,97,102,114,117] e, a maioria, tempos reduzidos, variando de 30 minutos a 8 horas [17,18,80,100,103-106,109,110,112,115,116,121,123]. Além disso, dispersões ultrassonificadas sempre contém algum cristal não esfoliado [105,114].

Niu et al. [91] salientaram que longos tempos de ultrassonificação geram concentrações mais elevadas de nanolamelas em dispersão, no entanto, tanto as dimensões das

lamelas são reduzidas, de acordo com o inverso da raiz quadrada do tempo ($t^{-1/2}$), quanto defeitos em bordas e arestas são induzidos nas lamelas por longos tempos de ultrassom.

Vale ressaltar que o tamanho da partícula de h-BN pode ter importante impacto sobre a eficiência da esfoliação [101]. Durante o processo, os flocos se fragmentam em pedaços menores, que são mais fáceis de serem esfoliados em nanolamelas. Quanto maior a partícula inicial, menor será o rendimento da esfoliação [116]. No entanto, a utilização de maior partícula inicial não acarreta, necessariamente, em maior tamanho lateral de nanolamelas, fenômeno que seria interessante, visto que nanolamelas maiores de h-BN facilitam as trocas térmicas para o compósito [114,115,116].

Kouroupius et al. [117] utilizaram imagens processadas da microscopia de força atômica (AFM) para estudar o processo de esfoliação e fragmentação de partículas de h-BN utilizando diferentes tempos e potências de ultrassom de banho e de moagem com moinho de bolas. Foi descoberto que a distribuição de tamanho das nanolamelas segue uma distribuição logarítmica normal, indicando que o processo de esfoliação tem um comprimento de escala "típico" e que a esfoliação só é acionada por uma fonte externa, ou seja, as colisões entre partículas podem ser negligenciadas. Além disso, a relação comprimento/largura entre as duas técnicas esfoliativas foi constante, mostrando que não houve variação apreciável nas condições de tempo e processamento de esfoliação. A validade deste modelo implica que a distribuição de tamanho não depende dos diferentes métodos de preparação usados, mas é uma característica comum na esfoliação deste tipo de material e, provavelmente, de outros materiais 2D como um "comportamento universal". É notável que, não somente a espessura das partículas foi reduzida, mas também as dimensões laterais (002) das lamelas [97,110].

A centrifugação das dispersões é outro parâmetro importante na seleção das nanolamelas esfoliadas, sendo que quanto maior a rotação de centrifugação menor a espessura e o tamanho médio das nanolamelas e vice-versa [99,101,110,114,116]. Por exemplo, foi observado que velocidades de centrifugação mais baixas (1500-2000 rpm) resultaram em lamelas com maior número de camadas (mais espessas) enquanto que velocidades maiores em lamelas com menores espessuras [98,114].

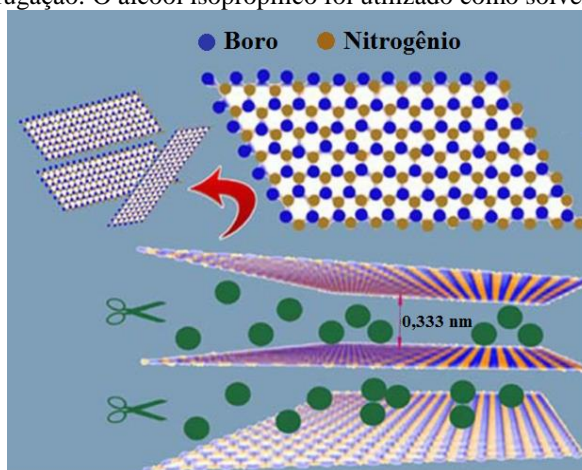
Pesquisadores descreveram um método para separar o tamanho das lamelas usando diferentes velocidades de centrifugação, onde a dispersão inicial foi centrifugada a alta rotação, separando pequenas lamelas no sobrenadante das grandes partículas do sedimento. Esse sedimento foi redisperso, seguido por sucessivos ciclos de centrifugação, separação e redispersão, produzindo dispersões com comprimento de lamelas variando de 1 μm para a

maior taxa de centrifugação (4000 rpm) a 3,5 μm para a amostra cuja última taxa de centrifugação foi de 500 rpm [114].

A qualidade da dispersão das nanopartículas no fluido base está fortemente relacionada com os parâmetros de processamento, tais como tempo de ultrassom e taxa de centrifugação [80].

Taha-Tijerina [17,18] usou como solvente o álcool isopropílico (IPA) para a dispersão e esfoliação do h-BN, como mostra o esquema da Figura 5. A solução preparada foi submetida ao ultrassom durante 3 horas.

Figura 5 – Esquema da esfoliação líquida de cristais de h-BN em camadas bidimensionais usando técnicas de ultrassom e centrifugação. O álcool isopropílico foi utilizado como solvente (esferas verdes).



FONTE: Adaptado de Taha-Tijerina (2013) [17], p. 92.

O autor indicou a importância de trocar a água do processo de ultrassonificação a cada hora para manter a temperatura do banho constante e permitir boa esfoliação das nanopartículas. Após o ultrassom, a solução foi centrifugada durante 30 minutos a 1500 rpm. A parte superior foi decantada e filtrada em um sistema a vácuo. Em seguida, as nanolamelas bidimensionais de h-BN foram obtidas, apresentando em média de 5 a 10 camadas atômicas (~500 nm por 500 nm). O pó obtido foi redisperso em óleo mineral e submetido a ultrassom novamente (1 – 2 h) em temperatura ambiente.

2.2.2.1 A escolha do solvente: tensão superficial e os parâmetros de solubilidade

Conforme já comentado, a esfoliação líquida de partículas em escala nanométrica não é um processo trivial, porque a energia superficial das nanopartículas cria uma tensão interfacial que deve ser superada para afastar as partículas, mantê-las separadas e evitar as aglomerações.

A mistura das nanopartículas no solvente forma um sistema heterogêneo bifásico, caracterizado como uma dispersão coloidal, onde o material disperso (componente em menor quantidade) pode ser separado do dispersgente (componente em maior quantidade) e sedimentar [118]. Muitos autores utilizam parâmetros de solubilidade para melhor entender e caracterizar o fenômeno que ocorre entre um material disperso e um dispersgente ou, de forma análoga, entre um soluto e solvente [80,100,105,106,109,119], pois a obtenção de uma solução requer grande afinidade entre eles. Dessa forma, a compreensão desses parâmetros é fundamental no processo de esfoliação líquida do h-BN.

Os líquidos (e sólidos) diferem-se dos gases porque as moléculas dos líquidos (ou sólidos) são mantidas em conjunto devido às forças intermoleculares, chamadas de forças de *van der Waals*, as quais resultam da polaridade intermolecular. Para uma solução ocorrer, as moléculas de solvente devem ultrapassar esta adesão intermolecular do soluto e se arranjar em torno das moléculas dessa substância. Ao mesmo tempo, as próprias moléculas de solvente devem ser separadas umas das outras pelas moléculas do soluto. Isto é mais eficazmente realizado quando as atrações entre as moléculas de ambos os componentes são semelhantes [119].

Os parâmetros de solubilidade são por vezes chamados de parâmetros de energia de coesão, estando relacionados à energia necessária para converter um líquido em gás. A energia de vaporização é uma medida direta da energia total de coesão de todas as moléculas juntas em um líquido, ou seja, considera a quantidade de energia necessária para separar as moléculas de um líquido e transformá-las em vapor. Todos os tipos de ligações intermoleculares em líquidos são “rompidos” por evaporação. Assim, a totalidade das forças de *van der Waals* se reflete no parâmetro de solubilidade de Hildebrand, que indica o comportamento de solvência, derivado da densidade de energia coesiva entre as moléculas que, por sua vez, é obtida da energia de vaporização [119,120].

A teoria de solvência de Hildebrand tem como premissa que a raiz quadrada da densidade de energia de coesão entre as moléculas de uma substância expressa um valor numérico que indica a capacidade de solvência de um solvente específico. Este valor foi denominado parâmetro de solubilidade de Hildebrand (δ_t). Compostos com δ_t próximos geralmente formam misturas entre si. Por volta de 1966, Charles M. Hansen dividiu o δ_t em três componentes: coeficiente de dispersão (δ_d), de polaridade (δ_p) e de ligações de hidrogênio (δ_h), que estão relacionados de acordo com a Equação 1 [80,119,120]:

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (1)$$

A base desse estudo chamado HSP (*Hansen Solubility Parameters*) é que a energia total de vaporização de um líquido é composta de várias partes individuais provenientes das forças de dispersão (atômicas), forças permanentes de dipolo (moleculares) e das ligações de hidrogênio (moleculares) [119,120]. Os materiais com valores de HSP semelhantes têm elevada afinidade um com o outro. Os parâmetros de Hansen para o álcool isopropílico (a 25 °C) estão apresentados na Tabela 1 [119].

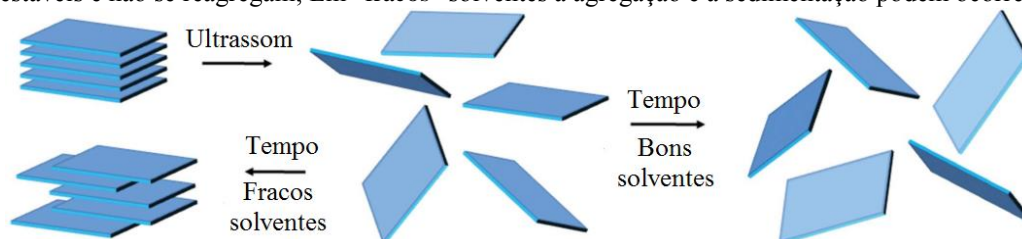
Tabela 1 – Parâmetros de solubilidade de Hansen para o álcool isopropílico a 25 °C.

Álcool isopropílico (IPA)	$\delta_t (MPa^{1/2})$	$\delta_d (MPa^{1/2})$	$\delta_p (MPa^{1/2})$	$\delta_h (MPa^{1/2})$
	23,50	15,80	6,10	16,40

FONTE: Burke (1984) [119].

A correta escolha do solvente é essencial no processo esfoliativo, pois se a energia de superfície do solvente for semelhante ao do material, a diferença de energia entre os estados esfoliados e reagregados vai ser muito pequena, removendo a força de reagregação, como mostra a Figura 6 [73] e estabilizando as lamelas bidimensionais (2D) do componente.

Figura 6 – Mecanismo de esfoliação líquida, com ultrassom e solvente: em “bons” solventes as nanolamelas são estáveis e não se reagregam; Em “fracos” solventes a agregação e a sedimentação podem ocorrer.



FONTE: Adaptado de Nicolosi et al. (2013) [73].

O solvente utilizado deve satisfazer dois quesitos: ser capaz de dispersar/criar suspensão do material por um tempo considerável e o material disperso deve ser altamente esfoliado. Coleman et al. [80] utilizaram diversos solventes orgânicos e ultrassom para romper as forças entre camadas de materiais lamelares. Para os materiais testados, MoS₂, WS₂ e h-BN, foram mais compatíveis solventes polares com tensão superficial na faixa de 30-40 mJ/m² quando a energia de esfoliação foi minimizada, ou seja, quando os valores de tensões superficiais do solvente e do soluto ficaram próximos, pois apresentaram maior concentração de material esfoliado após a centrifugação, sendo NMP (N-metil-2-pirrolidona ou Metilpirrolidona) e isopropanol (IPA) dois solventes promissores [109].

Cuninham et al. também estudaram a dispersão e a esfoliação de quatro compostos lamelares – WS₂, MoS₂, MoSe₂, e MoTe₂ – numa gama de solventes orgânicos e obtiveram as máximas concentrações de nanolamelas em solventes com tensão superficial próxima de 40 mJ/m². Isso sugeriu que o MoS₂, WS₂, MoSe₂, MoTe₂ e h-BN possuem energia superficial de,

aproximadamente, 70 mJ/m², pois a energia de superfície de líquidos é, aproximadamente, 30 mJ/m² maior que a sua tensão superficial [80,119]. Já Marsh et al. [103] mostraram que as dispersões de h-BN em IPA (após a centrifugação) apresentaram máxima absorbância na concentração de 40% de solvente em água, correspondendo a tensão superficial de 25 mJ/m².

Além disso, para obter alto rendimento de nanolamelas esfoliadas e para melhor entender a física das dispersões, pesquisadores analisaram a interação solvente-soluto por meio dos parâmetros de solubilidade de Hildebrand/Hansen, relacionados na Equação 1, e concluíram que bons solventes possuem um conjunto de parâmetros bem definidos e que o processo de dispersão depende da minimização de energia esfoliativa por meio da otimização do equilíbrio entre as energias de ligação de solvente-solvente, solvente-soluto e soluto-soluto [80,100,105,109]. No entanto, esses parâmetros podem desprezar alguma interação entre solvente-soluto, que poderia ajudar ou atrapalhar a solubilidade dos sistemas [109].

Vários solventes já foram e têm sido investigados para a esfoliação e dispersão de h-BN e produção de nanolamelas [80,91,94,100,103,106,107,110,111,116]. O h-BN é razoavelmente disperso em solventes como o álcool isopropílico (IPA), [80,103,106] N, N-dimetil-formamida (DMF), [110] dimetilsulfóxido (DMSO), [80], N-metil-pirrolidona (NMP) [73,80] dispersantes [113], moléculas de amina lipofílicas ou hidrofílicas [121], bases de Lewis [121] ou líquidos iônicos [104]. Estes métodos envolvem tipicamente forte e/ou extensa ultrassonificação [80,110,113] ou tratamento térmico por muito tempo [121]. No entanto, alguns destes solventes como a mistura de ácido fosfórico e sulfúrico [101] ou ácido metano sulfônico são prejudiciais e/ou perigosos para trabalhar [103]. Entre eles, o álcool isopropílico é favorecido como um solvente eficaz para a dispersão de h-BN por causa de sua energia superficial corresponder com a do sólido [80,122].

O fato é que os solventes devem ser voláteis para facilitar a remoção e impedir a agregação das lamelas durante a lenta evaporação do mesmo, facilitando o processamento e a aplicação desses materiais em diferentes dispositivos [106].

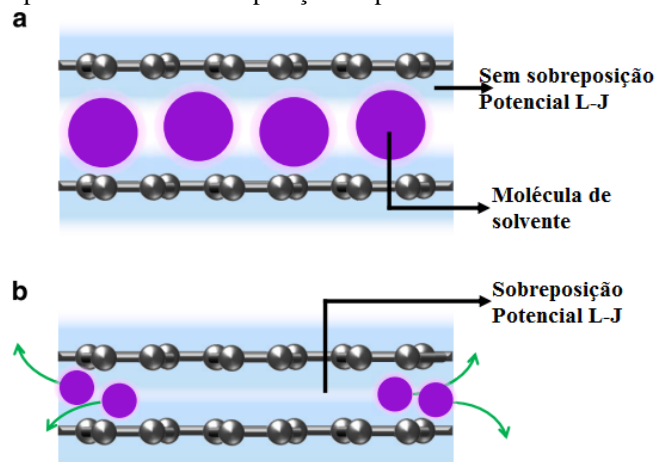
Estudos demonstraram que tanto metais dicalcogenetos (TMDs) como o h-BN podem ser esfoliados em solventes orgânicos [110,113,116]. No entanto, para aplicações em larga escala, a esfoliação em meio aquoso tem suas vantagens já que o BN pode ser disperso em água, devido à hidrólise assistida por ultrassom, característica que nem todos os compostos lamelares possuem [107,121,123]. Lin et al. [123] esfoliaram o h-BN com água e banho ultrassônico, sem o uso de surfactantes, e mostraram que a água foi eficaz na esfoliação devido a sua polaridade, associada à ultrassonificação, que ajudou a estabilizar a suspensão de nanolamelas de BN. Smith et al. [107] esfoliaram alguns compostos lamelares inorgânicos

utilizando água e as suspensões foram estabilizadas pelo uso de surfactantes (estabilização por repulsão eletrostática) produzindo películas finas para aplicações em baterias e dispositivos ou como revestimentos ou lubrificantes. Outros pesquisadores exploraram a expansão volumétrica da água, após o congelamento, para a separação de nanolamelas bidimensionais, já que a condição de expansão da água congelada facilita o rompimento das forças de *van der Waals* entre as camadas [96].

Para melhorar a dispersão e esfoliação do h-BN, existem também tentativas bem sucedidas de combinar dois ou mais solventes durante a ultrassonificação [100,101,103,106,114]. A mistura de etanol e água [94,106] foi usada como um solvente eficaz para a dispersão de h-BN, com vantagens como versatilidade e escalabilidade, baixa toxicidade e temperatura de ebulição, baixo custo, ausência de aditivos, facilidade de remoção e biocompatibilidade. Zhou et al. [106], em contradição à pesquisa de Lin et al. [123], reiteraram que o etanol e a água sozinhos dificilmente poderiam dispersar qualquer material lamelar, mas esses solventes combinados apresentaram diferentes propriedades de dispersão, oferecendo grande liberdade na concepção de sistemas de solventes ideais para cada aplicação específica, já que o número de possíveis misturas é praticamente ilimitado. Alguns trabalhos demonstraram que a concentração mais elevada de dispersão de BN foi obtida em 55% de volume de etanol/água com concentração de massa de 0,075 +/- 0,003 mg/mL [106], que é 37 vezes maior do que em álcool isopropílico [80].

Além da tensão superficial, alguns trabalhos consideram a massa molecular dos solventes na eficácia da esfoliação [100,103]. Marsh et al. [103] misturaram solventes orgânicos em água e obtiveram que os máximos valores de absorbância, para cada mistura, ocorreu em torno de 40-60% em massa de solvente e notou-se que o aumento de absorbância foi diretamente proporcional ao aumento da massa molecular, enquanto a tensão superficial correspondente diminuiu. Essa questão considera a importância do potencial de *Lennard-Jones* (potencial de *Leonard-Jones* – L-J – que representa o comportamento entre forças atrativas e repulsivas intermoleculares) entre a superfície de h-BN e o sistema misto de solventes, sugerindo que moléculas de solvente maiores servem para estabilizar as lamelas dispersas de forma mais eficaz do que moléculas menores [100,103], como mostra a Figura 7. Dessa forma, a escolha de um sistema de solventes para esfoliar o h-BN deve considerar a tensão superficial, o peso molecular e a estrutura química dos elementos.

Figura 7 – Efeito do tamanho do solvente sobre a estabilidade da esfoliação: (a) As grandes moléculas de solvente previnem a interação entre as camadas e estabilizam a separação; (b) As pequenas moléculas de solvente são expulsas devido à sobreposição do potencial L-J entre as camadas vizinhas.



FONTE: Adaptado de Halim et al. (2013) [100].

Apesar de alguns pesquisadores terem adotado os parâmetros de solubilidade, Halim e seus colaboradores consideram um desafio obter os três parâmetros HSP, devido ao grande volume de ensaios necessários. Ainda, salientam que essa teoria aborda somente três parâmetros de interações entre as moléculas e negligencia outras possíveis interações, além de não considerar o efeito do tamanho das moléculas do solvente na esfoliação, o que provoca incertezas e dificulta a escolha do melhor solvente para a esfoliação [100].

Dessa forma, ao contrário dos grupos do Coleman [80] e Zhou [106], eles demonstraram que determinando a energia interfacial sólido-líquido é possível prever as concentrações ideais de co-solvência (mistura de água – solvente, com álcool – co-solvente) para uma efetiva esfoliação. Além disso, o grupo também destacou que o tamanho molecular do sistema co-solvente pode ter papel importante no rendimento da esfoliação [100] e obtiveram a máxima esfoliação em misturas de álcool-água com tensões superficiais próximas de 30-35 mJ/m² para os materiais lamelares grafite e MoS₂, com a adição de 10-30% de IPA em água. Eles concluíram que a mínima energia interfacial pode ser explicada pelo postulado de que as moléculas de álcool se comportam de forma semelhante às moléculas de surfactantes devido a sua tendência em se agregar com a água. A região apolar –CH₃ das moléculas de álcool é adsorvida na superfície das lamelas enquanto que seu grupo polar –OH interage com a água para ajudar na solubilidade do sistema inteiro [100]. Foi notado maiores valores de absorvância nas esfoliações que utilizaram solventes com maior número de grupos –CH₃ e com maior massa molar do co-solvente, sendo destaque o terc-butanol (C₄H₉OH), seguido do IPA (C₃H₈O).

Outros trabalhos demonstraram a esfoliação do h-BN em uma solução de água e polivinilalcol seguido de ultrassonificação, obtendo nanolamelas estericamente estabilizadas por cadeias poliméricas adsorvidas [124]. Yang et al. [125] utilizaram água e corantes orgânicos como dispersantes para esfoliar cristais lamelares. Cao et al. [97] utilizaram solução de água de amônia com isopropanol e consideraram as interações de ácido-base de *Lewis* do solvente no mecanismo da esfoliação.

Para facilitar a aplicação de nanotubos de BN em nanocompósitos, Tiano et al. [126] utilizaram um sistema de co-solvência com base nos parâmetros HSP para dispersar os nanomateriais e também encontraram uma faixa de valores específicos para os parâmetros que propiciaram melhor solubilidade dos nanotubos. Dos solventes testados, dimetilacetamida (DMAc) exibiu a dispersão mais estável de BNNTs, seguido por N, N-dimetilformamida (DMF), acetona, e N-metil-2-pirrolidona (NMP). Já Yu et al. [127] relataram que os nanotubos de BN podem ser dispersos em água com o auxílio de surfactantes iônicos de oleato de amônia devido ao efeito de funcionalização da superfície dos tubos. Além disso, diferentes tempos de ultrassonificação e concentrações de surfactantes podem afetar as densidades dos nanotubos na água, sendo que maior tempo de ultrassom fornece alto cisalhamento local e, assim, aumenta a absorção de surfactante na superfície dos mesmos, impedindo a reagregação desses nanomateriais. A ultrassonificação também ajuda a desagregar e encurtar longos nanotubos.

2.3 NANOESTRUTURAS UNIDIMENSIONAIS (1D)

Nas duas últimas décadas, uma revolução na Nanociência e Nanotecnologia foi iniciada com a descoberta dos nanotubos de carbono (CNTs) em 1991, estruturas unidimensionais (1D) onde o confinamento de elétrons ocorre em duas direções, fato que afeta significativamente a reatividade química de tais materiais, já que é função da estrutura do sistema e da ocupação dos níveis de energia ultraperiféricos [128,129].

Desde então, a síntese e a caracterização de novos tipos de nanomateriais 1D têm atraído intenso interesse teórico e experimental. Os nanomateriais unidimensionais, tais como tubos, fios, fitas, fibras e hastes têm sido amplamente estudados devido às mudanças causadas nas propriedades físicas, eletrônicas, térmicas, mecânicas, ópticas e magnéticas dos nanomateriais proporcionadas pelo efeito do confinamento quântico dos elétrons e do reduzido tamanho das partículas, com elevada razão de superfície/volume [128,129].

2.3.1 Nanotubos de Nitreto de Boro hexagonal (BNNTs)

Estimulados pelo rápido desenvolvimento dos CNTs e devido a sua semelhança estrutural com o grafite, o nitreto de boro hexagonal surgiu como um potencial material para a síntese de inúmeras nanoestruturas 1D [130]. Em 1994, Rubio et al. [131] foram os primeiros a demonstrar que os nanotubos de nitreto de boro (BNNTs) eram termodinamicamente estáveis. Logo, os primeiros foram sintetizados, em 1995, pelo método de descarga por arco, técnica baseada na condensação de átomos a partir de um precursor sólido [132].

Um nanotubo de BN pode ser considerado geometricamente como o enrolamento de uma única camada de h-BN [87]. As partículas lamelares provenientes do processo de esfoliação podem se enrolar ou encurvar, isto é, sob determinadas condições experimentais, uma nanopartícula bidimensional pode gerar uma nanopartícula unidimensional. Acredita-se que os nanotubos (ou nanofios) são as formas termodinamicamente estáveis dos sistemas esfoliados e que o enrolamento é consequência da presença de ligações incompletas nas arestas das partículas bidimensionais [22, p.468].

Tanto os nanotubos de BN quanto os de carbono possuem propriedades mecânicas e condutividade térmicas semelhantes [133], no entanto, o crescente interesse em nanomateriais de BN, em geral, ocorreu devido às suas propriedades distintas e vantajosas, já descritas no item 2.2.1 [81,128,130-136]. Valores de condutividade térmica na ordem de 350 WmK^{-1} foram obtidos à temperatura ambiente em BNNTs com um diâmetro externo de 30-40 nm [81,135]. Contudo, com o aumento do diâmetro dos nanotubos, a condutividade térmica pode ser reduzida. Assim, acredita-se que BNNTs possuem elevada, mas ligeiramente menor condutividade térmica, em comparação com os CNTs de mesmo diâmetro [134].

Nanomateriais de BN também possuem excelente estabilidade térmica e química, com elevada resistência mecânica e à oxidação, passividade em reações com ácidos e fundições [81,127,134,135]. A oxidação do grafite no ar começa a 400-450 °C, já o h-BN é estável a temperaturas de até 1000 °C - 1400 °C no ar e no vácuo, respectivamente [81,130,134-136]. Alguns trabalhos demonstraram que, em relação aos nanotubos de carbono, a síntese dos BNNTs exige alta energia de formação e, portanto, possuem menor crescimento de defeitos. Isto conduz que em temperaturas moderadas nanotubos de carbono são mecanicamente mais resistentes, já os BNNTs em temperaturas elevadas [134].

Apesar de serem igualmente condutores térmicos e robustos mecanicamente, os nanomateriais de BN possuem número menor de publicações de trabalhos em relação aos

CNTs. Sugere-se isso devido às dificuldades significativas em relação à sua preparação, comparada à relativa facilidade de obtenção dos nanotubos de carbono [81,135].

As técnicas para o crescimento de BNNTs podem ser divididas em duas grandes categorias, de baixa temperatura (moagem em moinho de bolas e deposição de vapor químico (CVD)) e alta temperatura (arco de descarga e aquecimento com laser (ou ablação)). Normalmente, BNNTs produzidos por baixa temperatura são de paredes múltiplas e possuem grandes diâmetros (~ 50 nm). Já as técnicas de síntese de alta temperatura, produzem BNNTs de alta qualidade e muito finos (~ 5 nm). O método de deposição química de vapor é amplamente utilizado para a síntese de BNNTs [128], sendo que o mecanismo de crescimento e a morfologia são afetados por parâmetros, tais como pressão e temperatura [137].

Até recentemente não havia uma metodologia bem estabelecida de produção dos nanotubos de nitreto de boro (BNNTs), em maior escala, que permitisse sua comercialização. Agora, já foi disponibilizada comercialmente uma versão deste material sintetizada experimentalmente pela companhia BNNT, LLC, que permite que o mesmo seja adquirido para pesquisa e desenvolvimento, porém a um custo elevado. Uma imagem dos BNNTs adquiridos para a presente pesquisa está apresentada na Figura 8.

Figura 8 – Imagem dos BNNTs obtidos por síntese experimental adquiridos para a pesquisa.



FONTE: o autor (2016).

O fechamento de uma lâmina plana de configuração hexagonal em torno de um eixo permite um número limitado de opções para a sua helicidade, a qual pode dar origem à nanotubos com propriedades e estruturas distintas. A maioria dos nanotubos de BN exibe geometria do tipo zig-zag onde a direção da lâmina é paralela ao eixo do tubo [81,130,135].

A síntese de BNNTs de uma única camada é considerada energeticamente desfavorável [81,135] devido ao caráter iônico das ligações B-N que favorece a localização de átomos de B estritamente acima ou abaixo dos átomos de N, o que é importante para a estabilização dos BNNTs e faz com que as camadas em nanotubos/lamelas possuam a mesma disposição [81,134,135]. Algumas pesquisas reportaram que o espaçamento entre camadas de

nanotubos de BN pode ser ligeiramente maior do que o do h-BN micrométrico (aproximadamente 0,333 nm), devido às tensões internas dentro das camadas curvadas [81].

Uma característica fundamental dos BNNTs é que as suas propriedades eletrônicas são independentes de sua quiralidade, número de camadas e diâmetro de seus tubos e todos são semicondutores [81,128,130,131,134,135,138,139]. Essa uniformidade contrasta bruscamente com a heterogeneidade dos nanotubos de carbono, que podem ter comportamento metálico ou semicondutor dependendo de sua quiralidade e diâmetro [132,133].

As aplicações dos BNNTs vêm de sua estabilidade térmica e inércia química. Podem ser empregados no armazenamento de energia, dispositivos eletrônicos e materiais compósitos estruturais e funcionais [133], incluindo polímeros, cerâmica [134] e metais. Nanotubos de BN mostraram ser úteis para reforço mecânico e/ou aumento na condutividade térmica de filmes e fibras poliméricos isolantes ou usados como cápsulas protetoras para qualquer nanomaterial que, de outra forma, não seria estável ao ar e/ou seria contaminado em condições ambiente [81]. Porém, diversas questões ainda precisam ser avaliadas para viabilizar esta aplicação, como a dispersibilidade dos BNNTs em solventes, adesão de nanotubos ao corpo polimérico e sua estabilidade. Há ainda trabalhos sobre a aplicação de BNNTs para reforço ou amolecimento de vidros e cerâmicas industriais [81,135].

Apesar das vantagens mencionadas, ainda existem entraves para os nanotubos de BN. A sua produção em larga escala tem sido alcançada, porém, muito esforço é necessário para a síntese de nanotubos puros, de alta qualidade e em grandes quantidades, desenvolvendo novas rotas de síntese ou otimizando as existentes. Além disso, o desenvolvimento de um método de purificação mais eficiente é de grande importância, bem como a síntese de nanotubos de parede simples, seguida pela adequada caracterização de suas propriedades. Isso dificulta os avanços dos estudos a respeito da química e aplicações reais dos BNNTs, que ainda estão longe do mercado, mesmo apresentando sucesso a nível laboratorial [128,134,135].

2.3.2 Nanopartículas de Dióxido de Titânio (TiO₂)

O dióxido de titânio (TiO₂) é um óxido de titânio que ocorre naturalmente e suas propriedades estão diretamente ligadas ao tipo de estrutura cristalina, dependente de seu método de processamento. As três fases cristalinas desse material são anatase, rutilo e brookita, sendo as duas primeiras mais comumente encontradas [140]. A anatase e o rutilo se diferem na distorção de seus arranjos cristalinos; enquanto o rutilo apresenta leve distorção ortorrômbica, a anatase apresenta distorção significativa. As distâncias das ligações entre os

íons de Titânio (Ti) em anatase são maiores, enquanto as distâncias das ligações entre Ti e Oxigênio (O) são menores do que no rutilo. Essas diferenças nas estruturas cristalinas causam mudanças na densidade e nas bandas eletrônicas dos materiais [141]. Normalmente, os nanomateriais de TiO_2 possuem intervalo entre bandas eletrônicas maiores que 3,0 eV, característico de um material semiconductor.

O rutilo é estável a altas temperaturas (para o TiO_2 micrométrico), enquanto a anatase é a fase mais estável para nanopartículas abaixo de 50 nm. A transformação de uma fase para outra depende da temperatura de processamento; por exemplo, a transformação de anatase para rutilo ocorre em temperaturas acima de 700 °C [140]. São nanomateriais estáveis, com elevada absorção na região ultravioleta (UV) e ausência de toxicidade [141].

As nanoestruturas de TiO_2 ganharam atenção considerável nos setores energéticos e ambientais devido às suas perspectivas em fotocatalise, células solares e tratamento de poluição ambiental [140]. As aplicações existentes e promissoras dos nanomateriais de TiO_2 também incluem pintura, proteção UV, energia fotovoltaica, sensores eletro e fotossensíveis [141]. Na bibliografia pesquisada, as nanopartículas semicondutoras de TiO_2 tem sido útil no aumento da rigidez dielétrica e na transferência de calor dos óleos, sem influenciar no campo magnético dos transformadores elétricos [20,64,68-70].

2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Existem inúmeras técnicas de caracterização de nanopartículas, nanomateriais e suas propriedades. Nesse contexto, a pesquisa utilizou as técnicas descritas, brevemente, a seguir:

a. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)

O monitoramento dos elétrons secundários emitidos é utilizado na microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde um feixe de elétrons incide sobre a amostra e os elétrons secundários gerados dessa interação são detectados, originando uma imagem. A resolução é menor que na microscopia eletrônica de transmissão, mas a obtenção de imagens é facilitada [25 p. 66]. A técnica contribui para a caracterização de sistemas em escala bidimensional, ainda permite estudos de microanálise e fornece informações sobre elementos químicos presentes na amostra [22 p.80].

A Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS ou EDX) é uma técnica usada para a análise elementar ou caracterização química de uma amostra, de modo que os raios X emitidos são característicos desta estrutura. No EDS o espectro de raios X é exibido

como um histograma de intensidade (número de raios X) *versus* energia (keV), que permite a identificação e quantificação desses elementos [17,21].

b. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de Transmissão (MET) é voltada ao estudo da morfologia relacionada à diferença de contraste da amostra, fornecendo um padrão de difração que contribui com informações referentes à cristalografia, dimensões, estrutura e composição do material [17,21,22,74]. Um feixe de elétrons acelerados atravessa e interage com a amostra, fornecendo sinais captados pelos detectores, convertidos em imagens 2D [22 p.83]. A grande vantagem é a magnificação das imagens [17,22], no entanto, o campo de visão é limitado, aumentando a possibilidade de que a região a ser analisada não apresente as características da totalidade da amostra [21].

c. Difração de raios X

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a difração de raios X (DRX) é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes nos materiais. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 2) que estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina) [17,25,142 p.105].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2)$$

Onde λ é o comprimento de onda dos raios X incidentes (0,1541 nm), n um número inteiro, d o espaçamento entre os planos atômicos do cristal e θ é o ângulo de difração.

Na nanociência, a difração de raios X pode ser utilizada na caracterização de estruturas cristalinas, nas constantes da célula unitária, no tamanho do cristalito, espessura da lamela, dimensões laterais e no arranjo de nanolamelas reempilhadas [17,74]. Relacionando a Lei de Bragg (Equação 2) com a fórmula de Debye Scherrer (Equação 3) é possível estimar o tamanho médio da partícula a partir da largura média dos picos difratados [142]:

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

onde λ é o comprimento de onda, k uma constante com valor típico de 0,9, β a largura da meia altura do pico, θ o ângulo difratado e τ é o tamanho médio das nanolamelas esfoliadas.

d. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman baseia-se na dispersão inelástica da radiação eletromagnética incidente por meio da sua interação com a matéria. A amostra é iluminada com um feixe de laser monocromático que interage com as suas moléculas e origina uma luz dispersa [143]. É uma técnica de microscopia que permite centrar o foco de luz em um ponto, coletando a luz refletida ou espalhada, exatamente no ponto em que o foco é reproduzido (região confocal) [25 p. 58]. A lente objetiva do microscópio é usada tanto para focalizar o laser sobre a superfície da amostra quanto para coletar a radiação espalhada.

Um feixe incidente intenso permite melhor resolução espacial e relação sinal-ruído do espectro gerado. Como a onda interage com a matéria, as órbitas de elétrons dentro das moléculas constituintes são perturbadas resultando em uma separação periódica de carga dentro das moléculas, gerando um momento dipolar induzido. Para qualquer ligação molecular, os átomos são confinados a modos vibratórios específicos [144]. No entanto, o comprimento de onda de excitação deve considerar a dispersão do feixe na amostra, a magnitude do deslocamento no comprimento de onda e o potencial de fluorescência (processo de dispersão inelástica em que os fótons incidentes são absorvidos e reemitidos a comprimentos de onda mais longos) [144].

Dessa forma, a diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que átomos presentes na área estudada estão vibrando. Isso permite descobrir como os átomos estão ligados, ter informação sobre a geometria molecular, sobre como as espécies químicas interagem entre si e com o ambiente, entre outras coisas. Isso gera a assinatura da composição química de cada material irradiado [17,74].

e. Espectroscopia UV-Vis

A espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis) utiliza luz na faixa do visível (400 – 750 nm) e próximo ao ultravioleta e infravermelho para irradiar a amostra e ocasionar transições eletrônicas nas moléculas. O espectrofotômetro tem sido utilizado para determinar quantitativamente a estabilidade coloidal das dispersões [21]. Em geral, existe relação linear entre a intensidade de absorbância e a concentração das nanopartículas no fluido.

f. Condutividade térmica

O método de medida de condutividade térmica para material refratário mais utilizado atualmente é o método do fio quente [39, 145]. A técnica possui como principais características a grande variedade de aplicações, precisão nas medidas e baixo custo [146,147]. Ainda, o gradiente de temperatura através da amostra é muito baixo, eliminando os efeitos de convecção natural, o que é favorável uma vez que um método ideal de medida de

condutividade térmica seria aquele capaz de medir essa propriedade sem variação de temperatura, minimizando os erros nas leituras [17,145].

A condutividade térmica da amostra é determinada pelo aquecimento de um arame metálico ao longo do tempo após a aplicação de tensão elétrica, criando assim, uma fonte de fluxo de calor substancialmente constante por unidade de comprimento. O fio metálico, além de gerar o fluxo constante de calor, opera também como termômetro [17,31,146]. Quanto maior for a condutividade térmica do material, como regra geral, maior será também a sua difusividade térmica e, portanto, menor será o intervalo de tempo do transiente térmico experimental a ser utilizado no cálculo da condutividade térmica [145]. Além disso, as interações de nanopartículas, sedimentação e/ou agregação, bem como convecção natural, durante tempos de medição estendidos, podem aumentar incertezas experimentais [147].

g. Difusividade térmica

A difusividade térmica é uma propriedade que indica como o calor se difunde através de um material e depende da condutividade térmica (ou da velocidade de condução da energia térmica no interior do material) e do calor específico volumétrico (ou da quantidade de energia térmica necessária para aumentar a temperatura de determinado volume do material). Com a determinação da difusividade do material, a condutividade térmica pode ser obtida por meio da multiplicação desse parâmetro pela densidade do fluido e pela capacidade calorífica do mesmo, em uma determinada temperatura.

h. Calorimetria exploratória de varredura (DSC)

Devido à versatilidade, rapidez e alta significância das saídas analíticas, a calorimetria exploratória de varredura (*Differential Scanning Calorimetry* - DSC) é uma técnica frequentemente empregada para análises térmicas, podendo investigar grande variedade de materiais, de sólidos a líquidos, com alta repetitividade e reprodutibilidade. Durante a mudança de temperatura, o dispositivo mede a quantidade de calor que é irradiada ou absorvida pela amostra em comparação com uma amostra de referência [148,149]. Pode fornecer informações sobre as temperaturas de fusão, cristalização, transição de fase e aquecimento de reação; decomposição, estabilidade térmica; calor específico; impacto de aditivos, entre outras características do comportamento térmico da amostra [148-150].

i. Espectroscopia dielétrica por impedância no domínio da frequência

A espectroscopia de impedância consiste na investigação de uma amostra na forma de capacitor plano, entre dois eletrodos, submetida a um estímulo elétrico de tensão alternada e frequência variável. Apresenta como resultados as partes real e imaginária da impedância complexa em função da frequência, considerando que impedância é a oposição que um

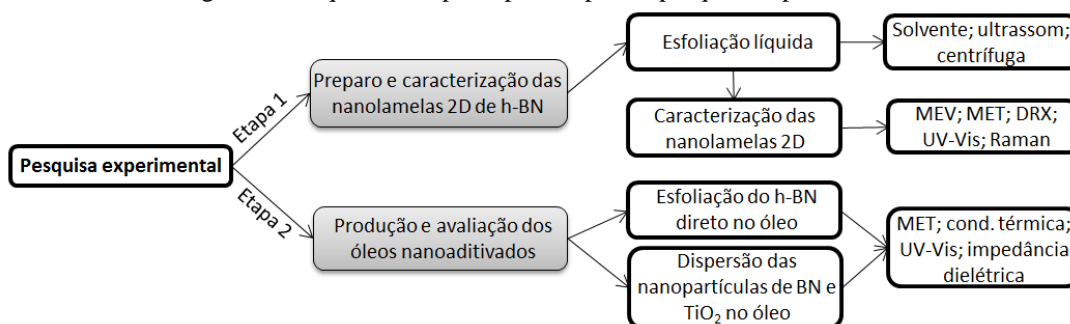
circuito elétrico faz à passagem de corrente elétrica quando submetido a uma tensão elétrica. Para auxiliar a análise e interpretação dos resultados, são utilizados modelos baseados em circuitos elétricos equivalentes, compostos basicamente por uma capacitância elétrica C e uma resistência elétrica R que podem ser modelos conhecidos como série e/ou paralelo.

Por meio do estudo das curvas obtidas nas espectroscopias é possível fazer distinção entre os diferentes tipos de fenômenos que ocorrem nas amostras; tais curvas são frequentemente usadas em diagnóstico de materiais isolantes. A impedância (módulo e ângulo) é obtida por meio da tensão e da corrente e outros parâmetros podem ser calculados, tais como: capacitância (C), fator de dissipação ($\tan \delta$) e permissividade [151].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia da pesquisa, como mostra a Figura 9, foi organizada em duas principais etapas: preparo e caracterização das nanolamelas 2D de nitreto de boro hexagonal e formulação e avaliação das suspensões de nanolamelas e nanotubos de h-BN em óleo vegetal. Além disso, também foram dispersas nanopartículas de TiO_2 na formulação dos nanofluidos para comparar com os nanomateriais de nitreto de boro.

Figura 9 – Esquema das principais etapas da pesquisa experimental.



FONTE: o autor (2016).

Na etapa 1 foram avaliados diferentes parâmetros do processo esfoliativo de obtenção das nanolamelas de BN (*Boron Nitride Nanosheets* – BNNSs). Na etapa 2, a produção dos nanofluidos foi realizada por dois métodos diferentes: esfoliação e dispersão simultânea do h-BN no óleo e dispersão das nanopartículas já esfoliadas de BN (BNNSs), BNNTs e nanopartículas de TiO_2 no óleo. Nos itens 3.2.1 e 3.2.2, os parâmetros experimentais de cada etapa foram descritos para melhor compreensão e discussão dos resultados.

A presente pesquisa se baseou no trabalho desenvolvido por Taha-Tijerina et al. [18] da Universidade de Rice (EUA), pertencente ao grupo de pesquisa de P. M. Ajayan.

3.1 MATERIAIS

O nitreto de boro hexagonal (98% de pureza, partícula $\sim 1 \mu\text{m}$) e o dióxido de titânio 75% anatase (TiO_2 - 99,9% de pureza, partícula $\sim 30 \text{ nm}$) foram adquiridos da Sigma Aldrich. Os nanotubos de nitreto de boro hexagonal (BNNT) foram obtidos da BNNT, LLC *Company* (síntese experimental, $\sim 50\%$ de pureza, 1-5 camadas).

Os solventes utilizados foram o álcool isopropílico (IPA) da Carlo Erba (densidade de $0,785 \text{ g/mL}$ a 20°C) e água deionizada Milli-Q (tensão superficial $\sim 72 \text{ mJ/m}^2$) da Millipore. As dispersões e esfoliações foram realizadas em balões volumétricos de fundo redondo com capacidade de 250 mL .

Como fluido isolante empregou-se o óleo vegetal de soja Envirottemp FR3, marca Cargill, caracterizado de acordo com a Norma Brasileira (NBR) 15422 - Óleo vegetal isolante para equipamentos elétricos, como apresenta o Quadro 1:

Quadro 1 – Especificações do óleo vegetal a ser utilizado.

Ensaio	Unidade	Norma	Valor Especificado	FR3
Índice de neutralização	mg KOH/g	NBR 14248	0,06 Máx.	0,01
Teor de água	mg/kg	NBR 10710	200 Máx.	44,00
Densidade a 20/4°C	-	NBR 14065	0,96 Máx.	0,92
Fator de potência a 25°C	%	NBR 12133	0,20 Máx.	0,08
Fator de potência a 100°C	%	NBR 12133	4,0 Máx.	2,00
Rigidez dielétrica - eletrodo disco	kV	NBR 6869	30 Mín.	51,00
Rigidez dielétrica - eletrodo calota	kV	NBR IEC 60156	42 Mín.	89,00
Viscosidade cinemática a 40°C	cSt	NBR 10441	50 Máx.	34,42
Ponto de fulgor	°C	NBR 11341	275 Mín.	315,00
Ponto de combustão	°C	NBR 11341	300 Mín.	345,00

FONTE: o autor (2016).

Além disso, foi empregado o ácido oleico P.A. (densidade de 0,889-0,895 g/mL a 25°C), da marca Synth, como agente tensoativo.

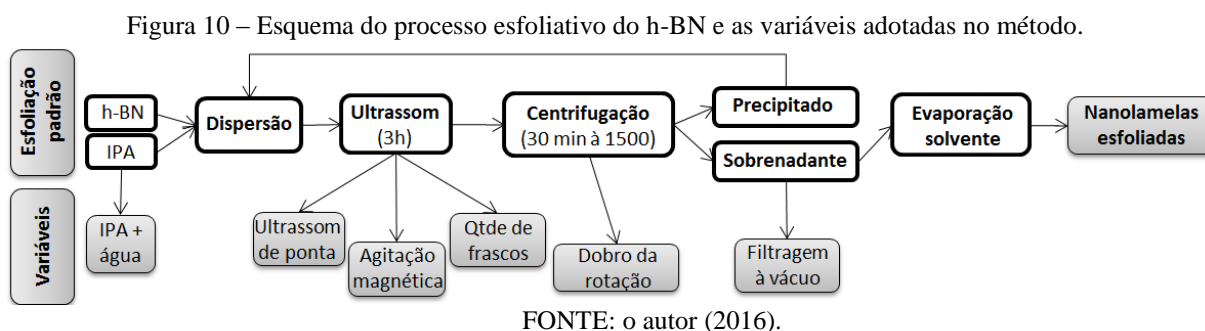
3.2 MÉTODOS

3.2.1 A esfoliação líquida do h-BN

As dispersões foram preparadas utilizando 0,1 g de h-BN em 100 g de álcool isopropílico, mantendo a concentração inicial em massa de 0,1%, e esfoliadas durante 3 h na Lavadora Ultrassônica da Eco-Sonics (modelo Q9.5/37 A, potência de 220 watts), sendo rotacionadas e alternadas de posição a cada hora a fim de garantir maior homogeneização durante a esfoliação. Em seguida, foram centrifugadas no equipamento da Sigma (modelo 4-16S) durante 30 minutos, em 1500 rotações por minuto com aceleração e desaceleração constantes (50 rpm/s), para separar as menores partículas do resíduo. O sobrenadante obtido (parte superior da dispersão) foi coletado com pipetas volumétricas, quantificado por meio de absorbância no ultravioleta-visível (UV-Vis) e, após, o solvente foi evaporado em béqueres de 10 mL sobre chapa aquecida à, aproximadamente, 50 °C. O béquer foi pesado antes e depois da evaporação e a diferença de peso foi considerada como a quantidade de material esfoliado retido (em miligramas) e comparada com a quantificação obtida no UV-Vis.

Após esse processo, as nanolamelas de h-BN retidas no béquer foram raspadas e armazenadas em frascos, para posterior nanoaditivação dos óleos isolantes. O precipitado

retido após a centrifugação foi coletado e utilizado em mais dois processos de esfoliação, como ilustra a Figura 10:



Com base no processo padrão de esfoliação adotado (3h ultrassom + 30 min de centrifugação à 1500 rpm), antes mencionado, alguns parâmetros foram modificados e/ou acrescentados visando otimizar a técnica esfoliativa. Foram analisados: a influência da quantidade de frascos simultâneos no ultrassom durante a esfoliação; o aumento da rotação de centrifugação; a inserção da agitação magnética intercalada com o ultrassom; o uso combinado de ultrassom de ponta e de banho e a mistura de solventes (vide variáveis da Figura 10). O conjunto amostral analisado se encontra no Quadro 2.

Quadro 2 – Relação dos parâmetros experimentais adotados na técnica de esfoliação líquida do h-BN.

Amostra	Sigla	Solvente	Agitação magnética		Centrifugação	
			Tempo (h)	Rot. (rpm)	Tempo (min)	Rot. (rpm)
Padrão individual	PI	IPA	-	-	30	1500
Padrão simultâneo	PS	IPA	-	-	30	1500
Ultrassom de ponta*	UP	IPA	-	-	30	1500
Mistura IPA:água	MS	1:4	-	-	30	1500
Dobro de centrifugação	DC	IPA	-	-	30	3000
Mist. IPA:água+dobro centrif.	MSD	1:4	-	-	30	3000
Agitação magnética**	AM	IPA	1,5h	1500	30	1500
Mist. IPA:água+agitação	MSA	1:4	1,5h	1500	30	1500
Mist. IPA:água+agitação+dobro cent.	MAD	1:4	1,5h	1500	30	3000

* A amostra foi submetida ao ultrassom de ponta durante 15 min, seguida do banho ultrassônico;

** A amostra foi submetida à agitação magnética intercalada com o banho ultrassônico.

FONTE: o autor (2016).

Na amostra Padrão individual (PI) foi esfoliada uma dispersão por vez no banho ultrassônico, já na amostra Padrão simultâneo (PS) três dispersões juntas. Na variável ultrassom de ponta (UP), a dispersão foi submetida a 15 min da sonda ultrassônica Omni, modelo Sonic Ruptor 400, a 160 W de potência, em seguida foi ultrassonificada no banho por mais 3 horas. A mistura de solventes (MS) foi realizada na proporção 1:4 em massa de IPA e água deionizada, respectivamente (itens 3.2.3 e 4.1.1). A variável dobro de centrifugação (DC) considerou o aumento da rotação da centrífuga. Nas dispersões com agitação magnética

(AM) a cada hora de ultrassom, a dispersão foi submetida a 30 min de agitação a 1500 rpm no agitador magnético com aquecimento da Quimis (modelo 0261M12, potência de 360 watts), totalizando 1,5 h de agitação e 3 h de esfoliação no ultrassom.

Os nanotubos de nitreto de boro (BNNTs) foram apenas dispersos em IPA em concentrações mássicas de 0,01% durante 4 h no ultrassom. Em seguida, por já estarem em escala nano, o solvente foi diretamente evaporado em béqueres de 10 mL. O material retido também foi raspado e redisperso no óleo isolante para a formulação dos nanofluidos.

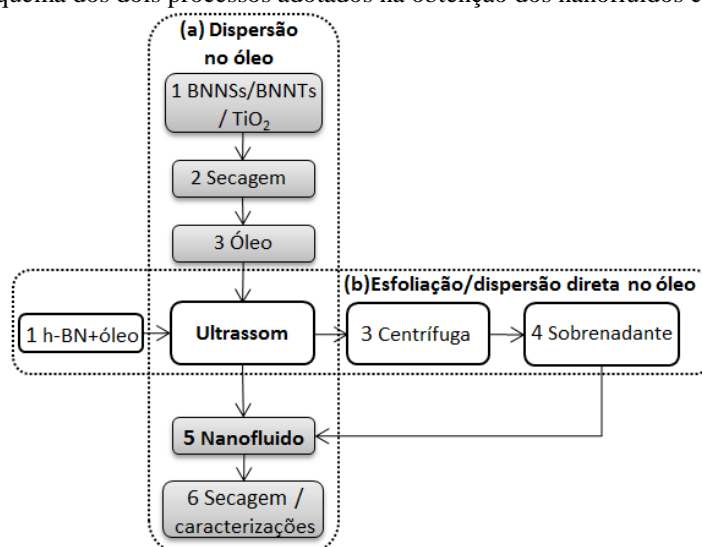
As nanopartículas de TiO_2 não passaram por nenhum procedimento prévio antes da nanoaditivação dos óleos isolantes, sendo utilizadas como fornecido.

3.2.2 Obtenção dos nanofluidos

Os nanofluidos com base em óleo vegetal FR3 foram preparados utilizando o método de síntese de duas etapas por meio de dois processos diferentes (Figura 9 e Figura 11):

- dispersão das nanolamelas (BNNSs), nanotubos (BNNTs) e das nanopartículas de TiO_2 no óleo, seguidas de 3h de ultrassonificação para completa homogeneização do nanofluido;
- esfoliação do h-BN diretamente no óleo durante 3 h de ultrassom e centrifugação com duas rotações diferentes (1500 e 3000 rpm).

Figura 11 – Esquema dos dois processos adotados na obtenção dos nanofluidos com base vegetal.



FONTE: o autor (2016).

Nos nanofluidos preparados pelo processo (a) Dispersão no óleo, os nanomateriais de BN e TiO_2 foram secos à 100 °C por, no mínimo, 2 h e dispersos no óleo em concentrações mássicas de 0,005 e 0,010%. As dispersões permaneceram durante 3 h no ultrassom para

homogeneização das partículas no fluido e, em seguida, foram submetidas aos ensaios quantitativos, térmicos e dielétricos. Para o ensaio de impedância dielétrica (item 3.2.12) o teor de água dos nanofluidos foi reduzido em estufa a vácuo da Yamato (modelo ADP21) a 60 °C durante, aproximadamente, 48 h. Em alguns nanofluidos foi adotado o uso do ácido oleico como surfactante na concentração de 0,10% em massa. Nesse caso, primeiramente, o surfactante foi disperso no óleo e agitado durante 30 min a 1500 rpm, para posterior inserção das nanopartículas e demais procedimentos.

O processo (b) de obtenção de nanofluidos foi semelhante à esfoliação líquida do h-BN utilizando como solvente o álcool e a mistura de solventes, mas nesse caso, o óleo vegetal agiu como solvente (vide Figura 11). Dessa forma, o h-BN micrométrico foi disperso no fluido base em concentração inicial de massa de 0,010%, ultrassonicado durante 3 h para a delaminação e dispersão das partículas e centrifugado por 30 min com duas rotações diferentes (1500 e 3000 rpm), obtendo-se assim o sobrenadante, ou seja, o nanofluido. Os nanofluidos produzidos por esses dois métodos estão relacionados no Quadro 3:

Quadro 3 – Relação dos parâmetros experimentais adotados na produção dos nanofluidos.

Processo	Amostra*	Parâmetros adotados				
		Partícula	Conc. em massa	Ultrassom (h)	Centrífuga	
					Tempo (min)	Rot. (rpm)
(a)	D-TiO ₂	TiO ₂	0,010%	3,0	-	-
	D-BNNT	BNNT	0,005%	3,0	-	-
	D-PS	BNNS - PS	0,005%	3,0	-	-
	D-DC	BNNS - DC	0,005%	3,0	-	-
	D-PS,S**	BNNS - PS	0,005%	3,0	-	-
	D-BNNT,S**	BNNT	0,005%	3,0	-	-
(b)	E-PS	h-BN micro	0,007%	3,0	30,0	1500
	E-DC	h-BN micro	0,004%	3,0	30,0	3000

*D (dispersão no óleo); E (esfoliação no óleo);

**Amostras com uso de surfactante.

FONTE: o autor (2016).

As amostras cuja sigla inicial é a letra D, foram obtidas pelo processo (a) de produção de nanofluidos, sendo que as demais letras do nome correspondem ao tipo de partícula utilizada: PS e DC são as nanolamelas de BN (BNNSs) obtidas pelo processo esfoliativo padrão simultâneo e dobro de centrifugação, respectivamente (Quadro 2). Já as amostras com iniciais E, foram obtidas pelo processo (b) de esfoliação direta no óleo e a concentração em massa do material particulado foi quantificada pelo espectro de absorbância no UV-Vis, após a centrifugação das amostras.

3.2.3 A mistura de solventes: tensão superficial

O uso de solventes mistos pode melhorar significativamente a eficiência da esfoliação do material lamelar, fato relacionado à tensão superficial final do solvente utilizado (vide item 2.2.2.1, pág. 45). Dessa forma, analisou-se o efeito da utilização da mistura de solventes (álcool - água deionizada) na eficiência do processo esfoliativo das partículas de h-BN considerando uma tensão superficial ótima, de acordo com os valores abordados na literatura [80,100,103,109].

As medidas de tensão superficial das misturas de solventes foram realizadas no tensiômetro digital da marca Kruss, modelo K10ST, do Laboratório de análises de óleos isolantes e lubrificantes industriais dos Institutos Lactec, em concentrações mássicas de 0 a 100% de álcool (IPA) em água deionizada, com intervalos de 10%. As medidas foram feitas em duplicata, utilizando, aproximadamente, 20 mL de solvente por leitura e geraram uma curva que relacionou a concentração e a tensão superficial dos solventes.

3.2.4 Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)

As imagens de MEV foram utilizadas na caracterização do h-BN micrométrico e dos nanotubos de nitreto de boro, sendo obtidas no Microscópio da Tescan, modelo Vega 3 e os espectros de EDS no detector da Oxford Instruments, modelo x-act, do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura dos Institutos Lactec. As amostras em pó foram depositadas em suportes metálicos e metalizadas com íons de ouro (99,99% de pureza) na espessura de 10 nm por meio da Metalizadora da Baltec (modelo SCD 005).

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As esfoliações foram caracterizadas por imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) no equipamento da JEOL-JEM 1200 EX-II, com tensão de 120 kV, pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR. No preparo das amostras, o h-BN micrométrico em pó foi diluído em IPA e uma alíquota dessa dispersão foi depositada em uma grade de cobre formada por uma malha de 400 furos e coberta por um filme ultrafino de carbono (3 nm) da Ted Pella, com posterior evaporação do solvente em condições ambientes; Uma alíquota dos sobrenadantes resultantes de cada amostra esfoliada também foi preparada dessa forma. Já no caso dos nanofluidos, a alíquota foi depositada no porta-amostra

localizado sobre um papel absorvente e o óleo foi “lavado” com acetona para que somente as nanopartículas ficassem retidas.

3.2.6 Difração de raios x

Os difratogramas de raios X foram realizados no Difratorômetro XRD-6000 da Shimadzu, do Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR), usando o comprimento de onda (λ) de CuK_α 0,1541 nm, na faixa de varredura de 25 a 29°. As nanolamelas esfoliadas pelas diferentes rotas foram preparadas em lâminas de vidro, com a deposição de gotas do sobrenadante obtido após a centrifugação das dispersões e posterior evaporação do solvente, em temperatura ambiente, para reter somente as nanopartículas esfoliadas.

3.2.7 Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopias Raman foram obtidas no Microscópio Raman Confocal Witec alpha 300R do Centro Microscopia Eletrônica (CME), utilizando a máxima potência do laser com comprimento de onda de 532 nm e a objetiva com ampliação de 10 vezes. As mesmas amostras preparadas para as análises do DRX (item 3.2.6) foram utilizadas para esse ensaio.

3.2.8 Espectroscopia UV-Vis

Os espectros de absorção de luz foram obtidos no Espectrofotômetro da Agilent, modelo Cary 60, utilizando cubetas de quartzo com laterais de um cm, no intervalo de 200 a 800 nm de comprimento de onda, na taxa de varredura de 300 nm/min. Tanto os sobrenadantes das esfoliações em álcool isopropílico, quanto das esfoliações e dispersões dos nanofluidos em óleo foram quantificados por esse método, determinando assim, a quantidade em massa de partículas, ou seja, em suspensão no solvente após a centrifugação (sobrenadante).

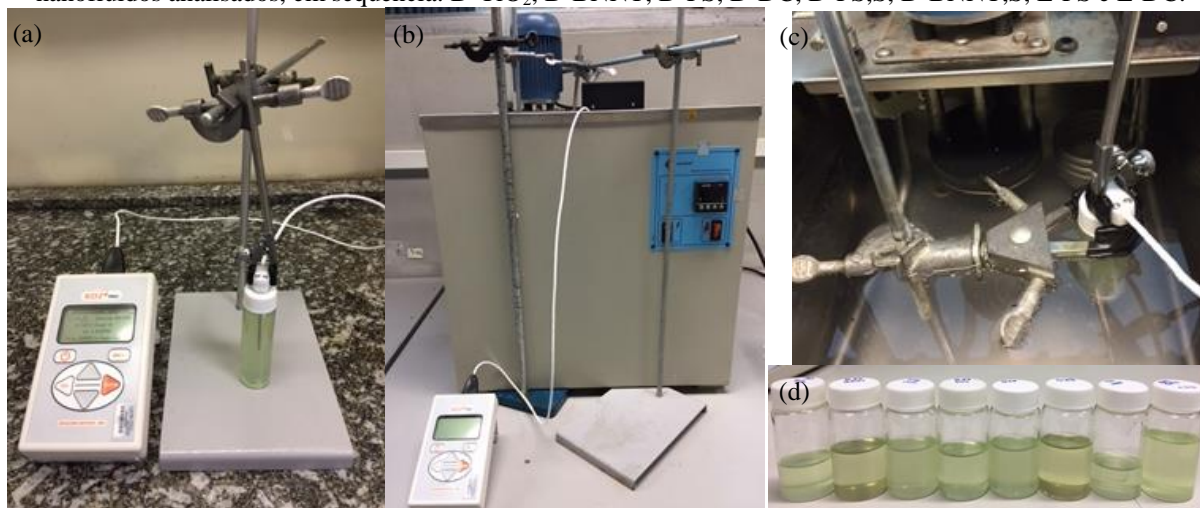
A concentração das amostras dispersas e esfoliadas foi obtida por meio de curvas de calibração em cada base de solvente (IPA, IPA:água, óleo), onde uma quantidade de nanolamelas de BN com massa conhecida (6 a 8 mg) foi dispersa nos solventes durante 3h no ultrassom, diluída em diferentes concentrações volumétricas (8, 20, 40, 60 e 80%) e

caracterizada no UV-Vis. Dessa forma, foi possível relacionar a intensidade das absorbâncias de luz, em diferentes comprimentos de onda, com a quantidade de material disperso nos sobrenadantes diluídos.

3.2.9 Condutividade térmica

As medidas de condutividade térmica do óleo vegetal nanoaditivado foram realizadas pela técnica de fio quente com o equipamento KD2 Pro da Decagon Device utilizando o sensor (KS-1) formado por uma agulha de aço inoxidável com 1,3 mm de diâmetro e 6 cm de comprimento, como mostra a Figura 12. A agulha foi calibrada por meio do fluido padrão (glicerina) e os valores foram obtidos com a precisão de três casas decimais e o erro percentual de, aproximadamente, 5% [152].

Figura 12 – Medidas de condutividade térmica pela técnica do fio quente transiente: (a) em temperatura ambiente; (b) no banho ultratermostático; (c) detalhe da amostra no banho durante as medidas; (d) amostras de nanofluidos analisados, em sequência: D-TiO₂, D-BNNT, D-PS, D-DC, D-PS,S, D-BNNT,S, E-PS e E-DC.



FONTE: o autor (2016).

As medidas foram obtidas por meio da total imersão da agulha no nanofluido em frascos de 40 mL e tampa com septo para melhor fixação da agulha como exhibe a Figura 12, durante um minuto. Para minimizar os erros nas medidas, as amostras permaneceram durante 15 minutos em contato com a agulha para equilíbrio da temperatura antes do início das leituras e entre as mesmas, sendo que foram realizadas, no mínimo, 6 medidas por amostra, como mencionado na literatura [17].

Vale salientar que a temperatura da amostra deve permanecer constante e o sensor imóvel, orientado verticalmente, em superfície sólida e, preferencialmente, isolada, para prevenir erros de convecção natural [152]. Além disso, nas medidas realizadas a 50°C foi

utilizado o banho ultratermostático da Quimis, modelo 0214S2, para manter a temperatura da amostra e da agulha constante (Figura 12-b,c).

3.2.10 Difusividade térmica

Com o objetivo de verificar e comparar o método de medição da condutividade térmica adotado, quatro amostras de nanofluidos foram encaminhadas ao Instituto de Materiais Cerâmicos (IMC) da Universidade de Caxias do Sul (RS) para análise da difusividade térmica e, conseqüentemente, determinação da condutividade térmica por meio de equação matemática. Os ensaios de difusividade térmica foram realizados pela técnica do *laser flash* (LFA) no equipamento da Netzsch, modelo LFA 457 *Microflash*, e foram realizadas três medições de cada amostra em diferentes temperaturas.

3.2.11 Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC)

As análises no DSC foram realizadas no equipamento da Netzsch, modelo DSC 204 F1, no Laboratório de Análises Térmicas dos Institutos Lactec. As amostras de nanofluidos com, aproximadamente, 6 a 14 mg tiveram suas massas medidas em cadinhos de alumínio e seladas. Um cadinho vazio selado, de massa conhecida, foi utilizado como referência. A varredura abrangeu a faixa de temperaturas de -130 °C a 25 °C, com taxa de aquecimento constante de 10 °C/min, e o nitrogênio líquido (99,99% de pureza) foi utilizado para a refrigeração das amostras. Os fluidos foram mantidos a -130 °C durante 10 min para estabilização do equipamento antes do aquecimento. Cada varredura de DSC foi realizada como nova amostra para assegurar padronização do histórico térmico de cada corpo de prova.

3.2.12 Espectroscopia dielétrica por impedância no domínio da frequência

As medidas no domínio da frequência da pesquisa foram realizadas no analisador de resposta em frequência, marca Solartron, modelo 1260, empregando a interface dielétrica Solartron, modelo 1296 e a célula de medição para líquidos Solartron, modelo 12962. As caracterizações dielétricas das amostras foram realizadas em quadriplicatas, com grande reprodutibilidade e os parâmetros adotados foram: tensão alternada de 5 V, na faixa de frequência de 10 kHz até 10 mHz, com referência interna do analisador de impedância (circuito de 100 pF) e distância entre os eletrodos de 1,5 mm.

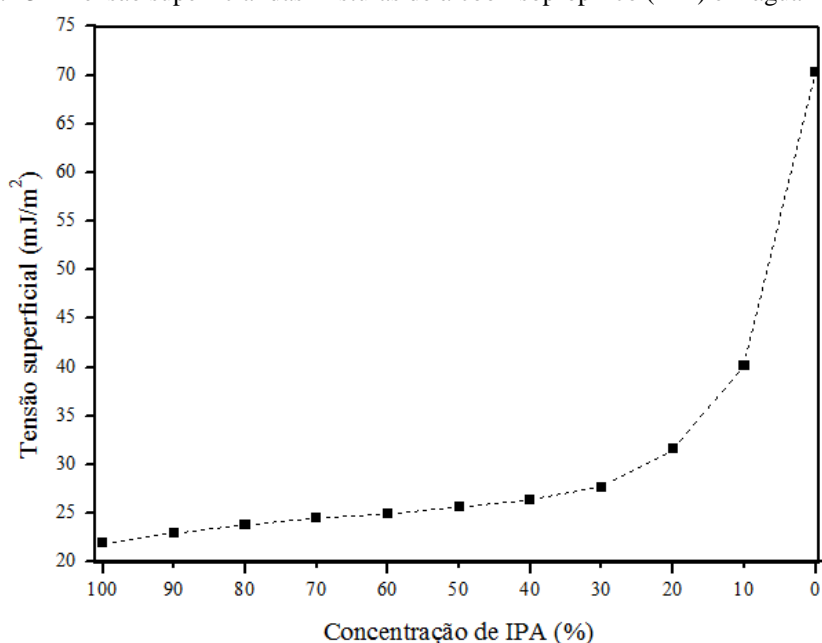
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISES E RESULTADOS PRELIMINARES DA ESFOLIAÇÃO LÍQUIDA

4.1.1 Tensão superficial da mistura de solventes

A Figura 13 apresenta os valores médios de tensão superficial obtidos na mistura de álcool isopropílico (IPA) com água Milli-Q. Para o IPA obteve-se tensão superficial aproximada de 22,0 mJ/m² e para a água deionizada de 70,3 mJ/m², valores que obtiveram semelhança com a literatura consultada [80,84,100,103].

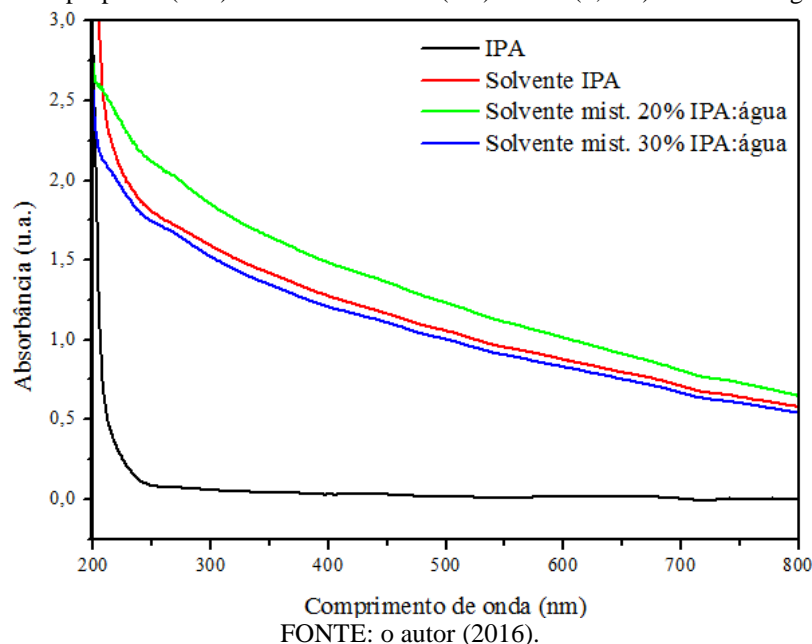
Figura 13 – Tensão superficial das misturas de álcool isopropílico (IPA) em água Milli-Q.



FONTE: o autor (2016).

Conforme a bibliografia, quanto maior a proximidade entre o valor de tensão superficial do solvente com a energia superficial da partícula, mais eficaz será o processo de esfoliação do material (item 2.2.2.1, pág. 45). Para o h-BN, os valores de tensão superficial dos solventes indicados (IPA, metanol, etanol, terc-butanol) variaram entre 25 a 40 mJ/m² [80,100,103,109]. Observa-se na Figura 13, que esses valores foram evidenciados nas concentrações de 10 a 50% de IPA em água. Considerando o valor mais recorrente e médio de 30 mJ/m², foram realizadas esfoliações líquidas em IPA e com as misturas de 20% (31,6 mJ/m²) e 30% (27,7 mJ/m²) de IPA em água e avaliadas quanto a absorbância no UV-Vis, como mostra a Figura 14.

Figura 14 – Espectros de absorbâncias no UV-Vis das três bases de solvente utilizadas na esfoliação líquida do h-BN: álcool isopropílico (IPA) e misturas de 20% (1:4) e 30% (1,5: 4) de IPA em água.



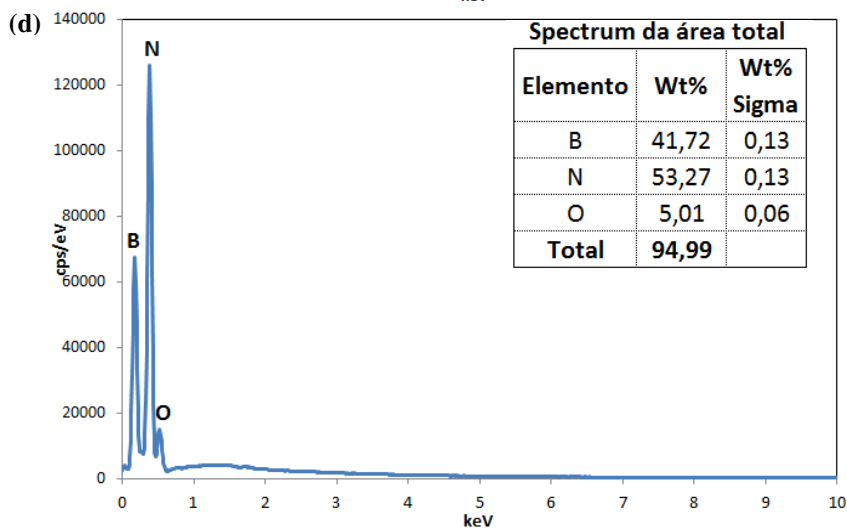
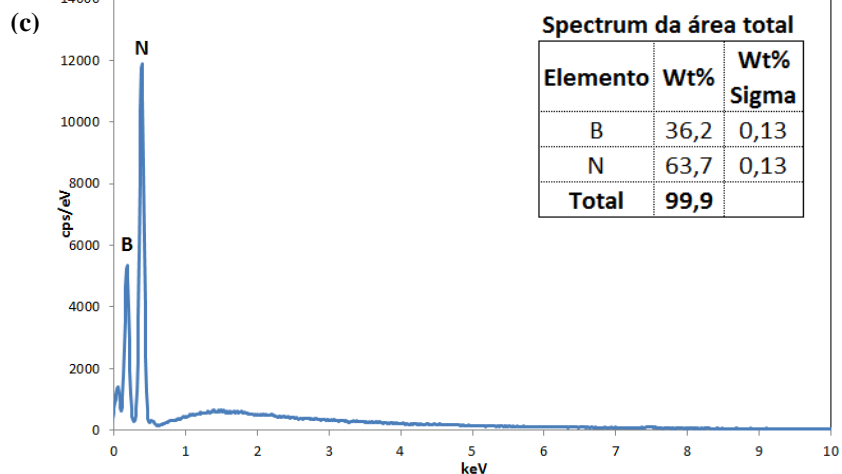
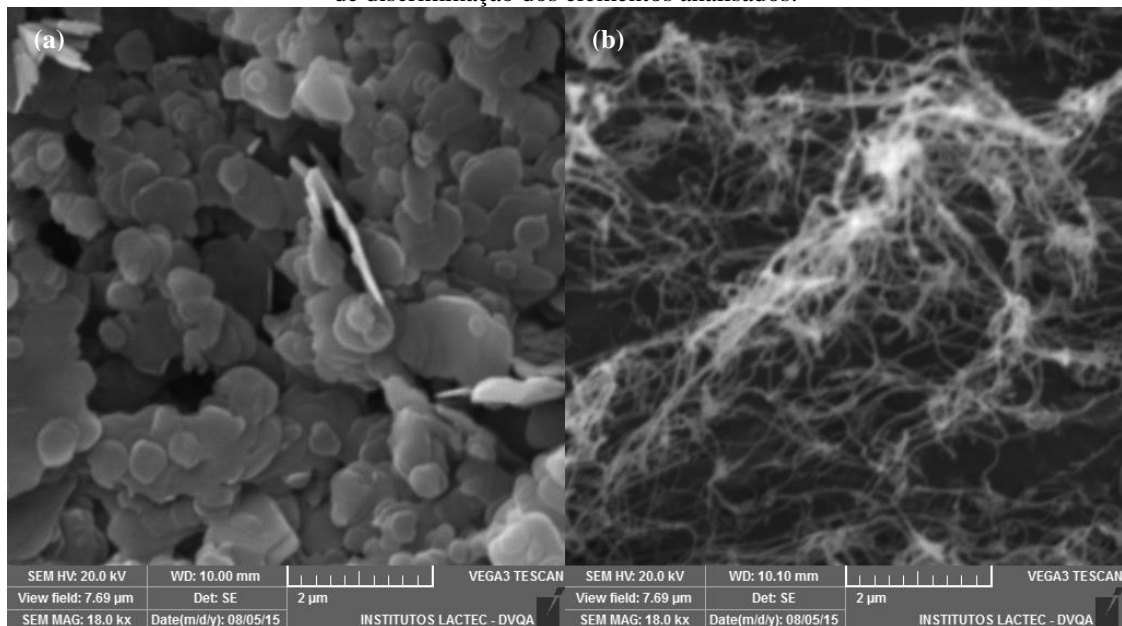
O álcool isopropílico foi utilizado como linha base nas medidas e quanto maior o deslocamento da curva em relação essa linha, maior é a quantidade de partículas na dispersão, ou seja, maior é a absorbância da amostra. Como pode ser observado na Figura 14, a curva com maior absorbância no UV-Vis foi a da dispersão esfoliada utilizando a mistura de 20% de IPA em água, obtendo, aproximadamente, 20% de aumento na absorbância em comparação com as outras duas bases de solvente (IPA e 30% IPA:água). O aumento na absorbância significou que essa mistura apresentou maior quantidade de nanolamelas dispersas no sobrenadante. Sendo assim, a proporção de 1:4 de IPA em água, respectivamente, foi adotada para algumas esfoliações da pesquisa.

4.1.2 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão

Na Figura 15 é apresentada a caracterização do h-BN micrométrico e dos nanotubos de BN pelo microscópio eletrônico de Varredura (MEV) por meio de imagens e dos espectros de raios X (EDS).

Observa-se na imagem (a) da Figura 15 o formato típico do h-BN, com configuração geométrica em formato circular, como pequenos discos, em (b) os nanotubos de h-BN, que se apresentam como se fossem filamentos unidimensionais interconectados. Por meio das imagens de MEV não foi possível obter a espessura nem o diâmetro médio desses materiais.

Figura 15 – Caracterizações MEV: (a) imagem do h-BN micrométrico e (b) dos nanotubos de BN analisados como adquiridos comercialmente; (c) e (d) espectros EDS do h-BN e dos BNNTs, respectivamente, com tabela de discriminação dos elementos analisados.

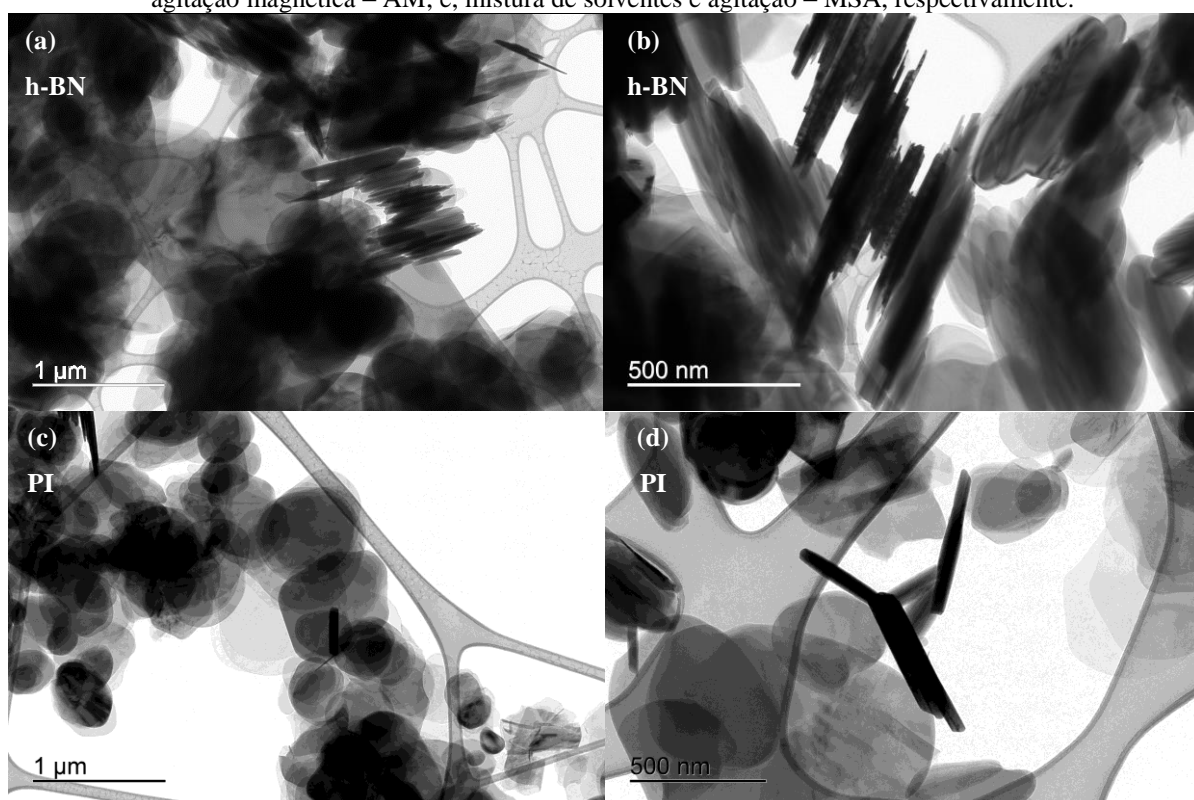


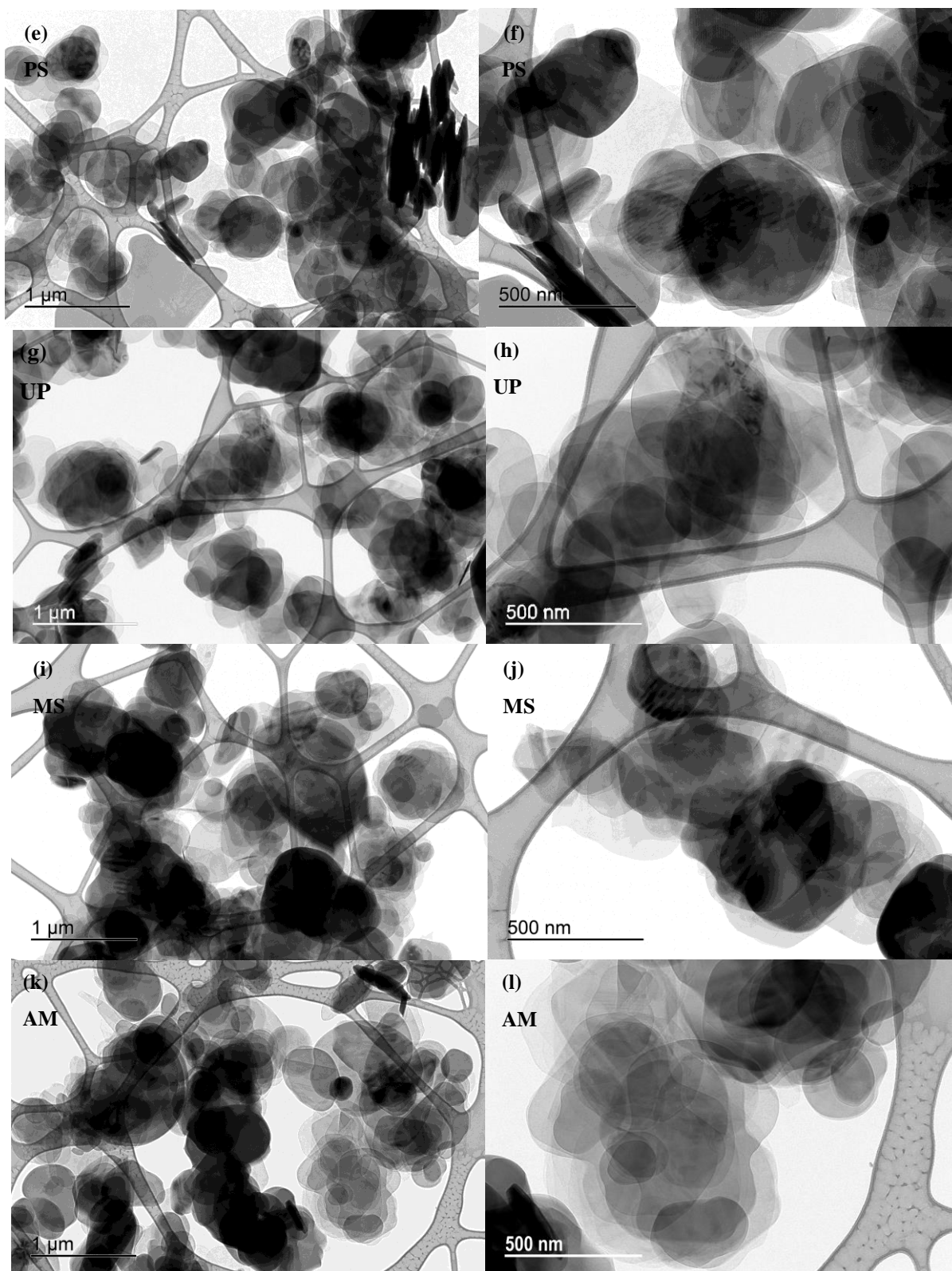
FONTE: o autor (2016).

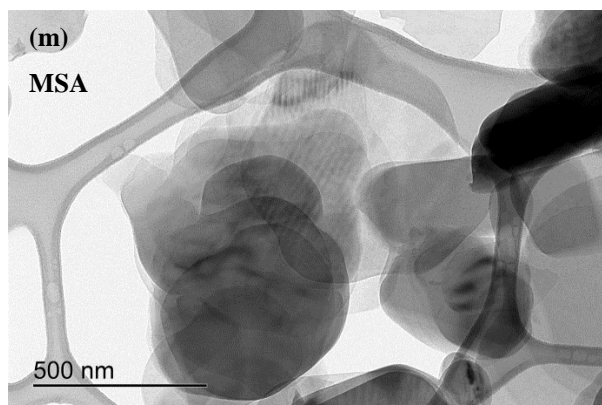
Os histogramas (c) e (d) são interpretados por meio de uma base de dados que contém, para cada elemento, energias e intensidades específicas. Observa-se dois picos bem definidos correspondentes ao boro (B) e ao nitrogênio (N) e que ambos somados equivalem a, quase, 100% da estrutura analisada, o que era de se esperar já que são os dois elementos constituintes do nitreto de boro, indicando a pureza dos materiais analisados.

As caracterizações no Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) foram destinadas às amostras esfoliadas relacionadas no Quadro 2 (pág. 62) e foram comparadas com o h-BN micrométrico. As Figura 16 e Figura 17 apresentam as imagens geradas em cada processo esfoliativo em duas principais escalas (1000 e 500 nm). Nas imagens (a-b) da Figura 16 foram observadas grande quantidades de micropartículas de h-BN dispostas desordenadamente e com diferentes graus de empilhamento. Mesmo que a imagem exiba lamelas com poucas camadas, foi evidenciado, majoritariamente, partículas com várias camadas sobrepostas. As imagens das amostras esfoliadas (Figura 16-c,m) apresentaram nanolamelas bidimensionais também dispostas desordenadamente umas sobre as outras. Os diferentes graus de empilhamento lamelar evidenciaram que os sobrenadantes obtidos foram formados pela suspensão de mono e poucas camadas de nanolamelas de h-BN. Em geral, as imagens apresentaram lamelas com qualidade e dimensões médias de 500 nm.

Figura 16 – Imagens MET do h-BN micrométrico e das nanolamelas esfoliadas. (a,b) h-BN não esfoliado; (c-m) amostra padrão individual - PI; padrão simultâneo - PS; ultrassom de ponta - UP; mistura de solventes - MS; agitação magnética - AM; e, mistura de solventes e agitação - MSA, respectivamente.





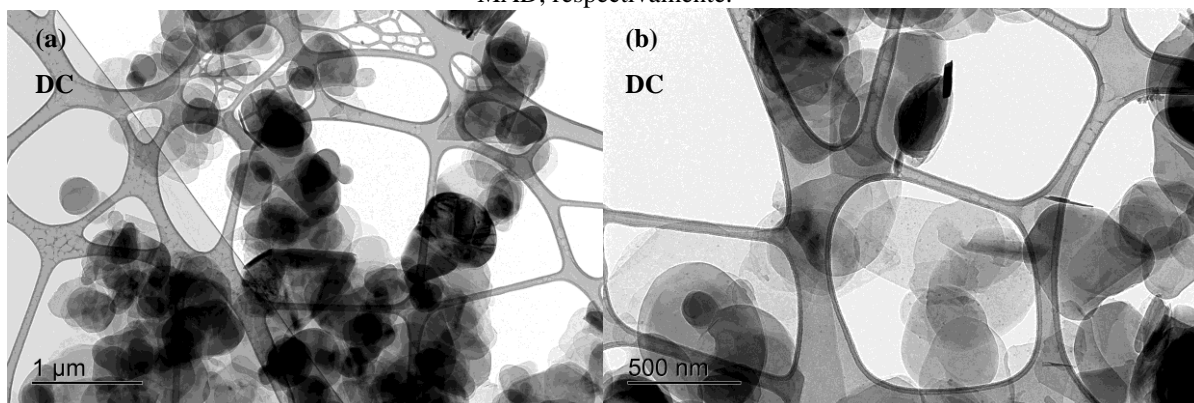


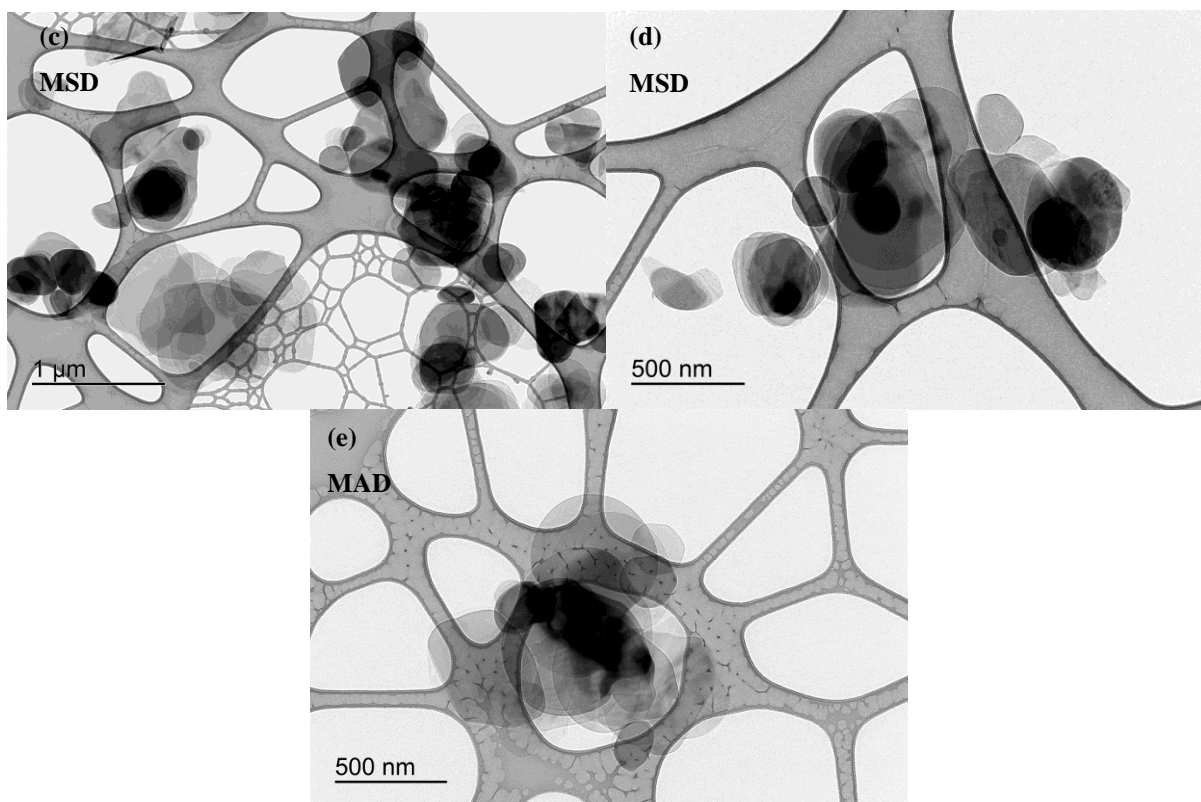
FONTE: o autor (2016).

O grau de esfoliação das dispersões foi evidenciado pela variação das tonalidades das cores cinza e preto das nanolamelas: quanto mais clara a cor, menor o número de camadas da lamela e vice-versa. Foram notadas quantidades não significativas de material tridimensional, ou seja, não esfoliado, ressaltado pelos pontos escuros e opacos de algumas imagens (lamelas com grande número de camadas perfeitamente empilhadas) e evidência de lamelas individuais em todas as amostras esfoliadas.

As amostras esfoliadas com a variável dobro de centrifugação (Figura 17) apresentaram menor quantidade de material e lamelas com dimensões laterais reduzidas nas imagens de MET, devido a seleção das partículas mais bem esfoliadas com o aumento da rotação. Já as imagens das demais rotas esfoliativas não apresentaram diferença significativa entre os parâmetros adotados e todas foram eficazes na delaminação do h-BN tridimensional.

Figura 17 – Imagens MET das nanolamelas esfoliadas. (a-e) amostra com dobro de centrifugação - DC; mistura de solventes e dobro de centrifugação – MSD; e, mistura de solventes, agitação e dobro de centrifugação – MAD, respectivamente.



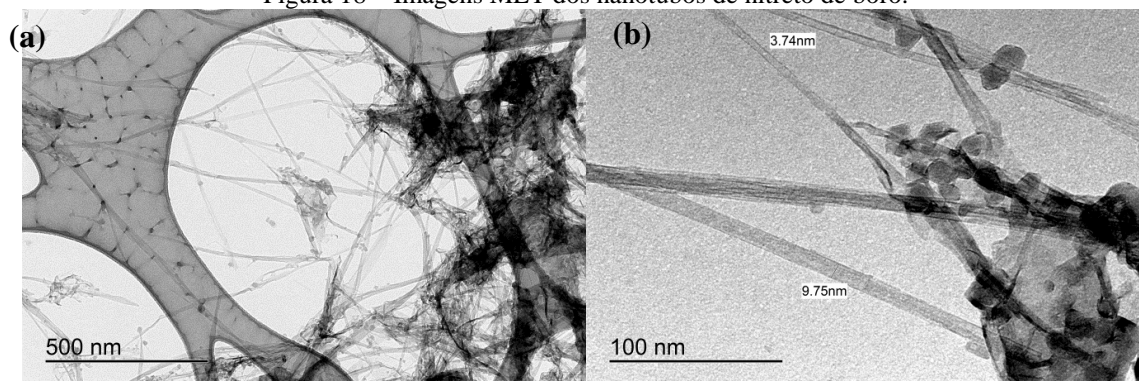


FONTE: o autor (2016).

Vale salientar que muito foi discutido em relação à avaliação das diferentes rotas esfoliativas pelas imagens de MET, visto que na literatura ainda não existe uma padronização nesse sentido. Além disso, a diferença de contraste entre o material mais ou menos esfoliado, ou seja, mais claro ou escuro, teve influência do ajuste automático do programa do microscópio, que pode ter comprometido alguma interpretação quanto à intensidade de empilhamento de camadas de nanolamelas esfoliadas.

A Figura 18 apresenta as imagens geradas no MET dos nanotubos de BN que foram dispersos em solvente com o auxílio do ultrassom.

Figura 18 – Imagens MET dos nanotubos de nitreto de boro.



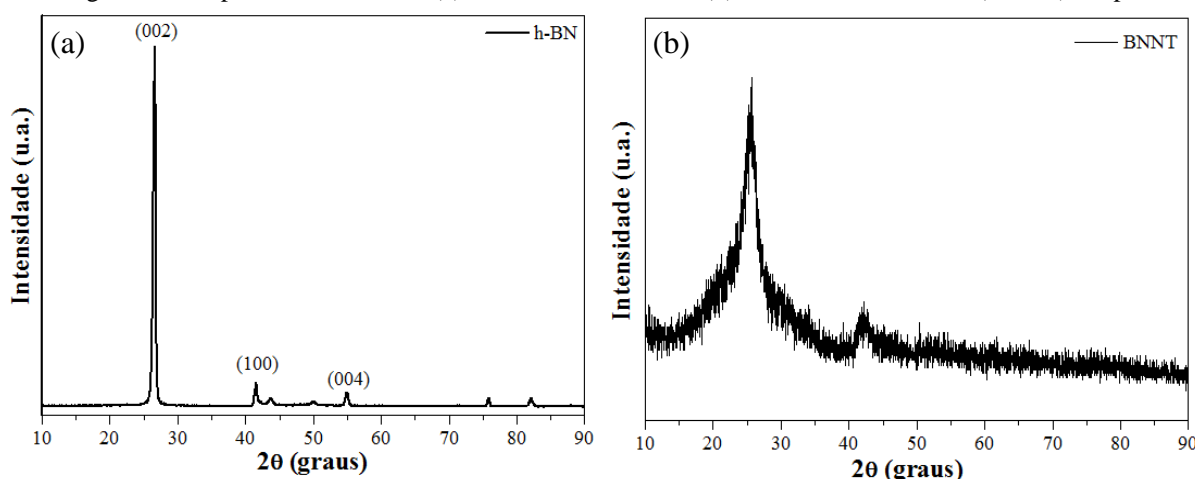
Fonte: o autor (2016).

Além dos nanotubos espalhados ou empilhados uns sobre os outros, é possível identificar na Figura 18 a presença de impurezas bidimensionais, por se tratar ainda de um material obtido por síntese experimental.

4.1.3 Análise das difrações de raios X

Os difratogramas de DRX do h-BN micrométrico e dos nanotubos de BN, ambos em pó, estão apresentados na Figura 19. O pico de maior intensidade representa o plano (002) no ângulo de $26,64^\circ$ e $25,64^\circ$ para o h-BN e BNNT, respectivamente. No h-BN, esse plano é intensamente solicitado na esfoliação líquida, separando as nanolamelas 2D com uma ou mais camadas.

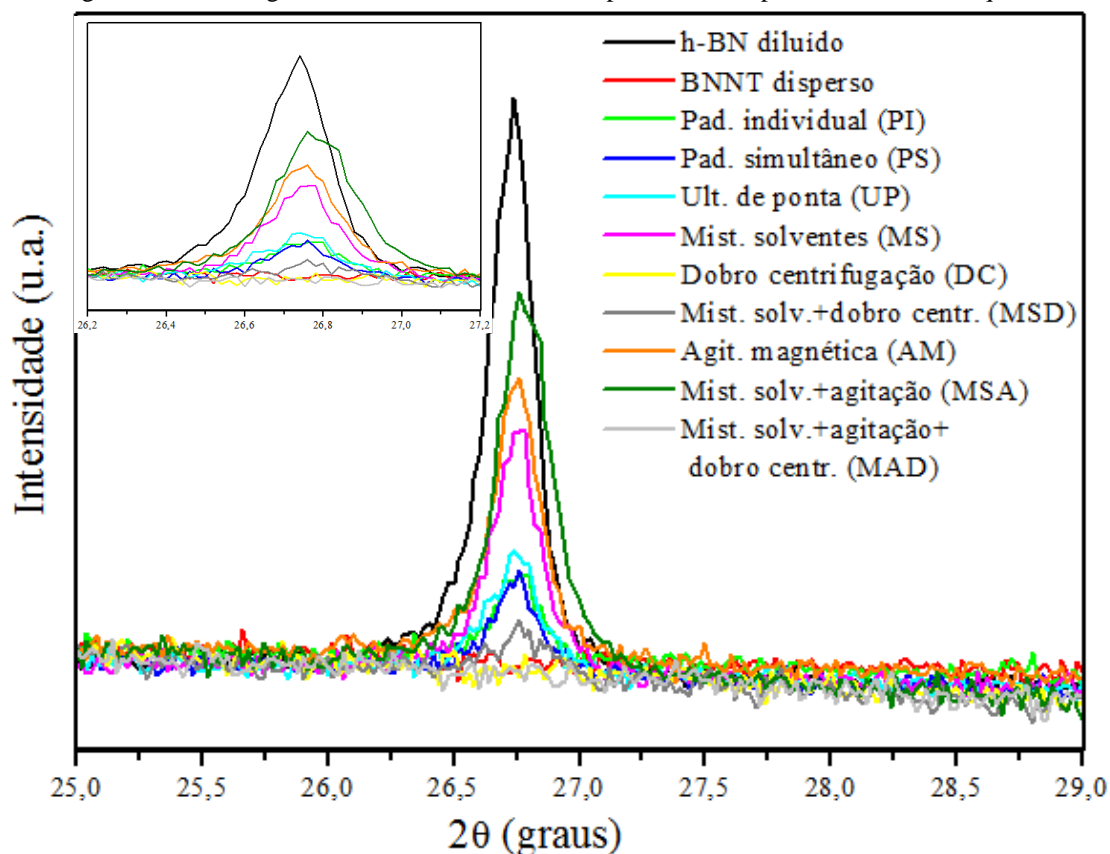
Figura 19 – Espectros de DRX do (a) h-BN micrométrico e (b) dos nanotubos de BN (BNNT) em pó.



FONTE: o autor (2016).

Na Figura 20 estão relacionados os difratogramas das dispersões esfoliadas pelos diferentes parâmetros experimentais (vide Quadro 2, pág. 62) em comparação com o h-BN micro e com os BNNTs dispersos em IPA. Os espectros foram sobrepostos em um intervalo de 4° (25 à 29°) na região do pico de maior intensidade, já que os demais planos cristalinos não apresentaram picos distinguíveis do ruído nos difratogramas das amostras esfoliadas.

Figura 20 – Difratomogramas das amostras esfoliadas por diferentes processos no meio líquido.



FONTE: o autor (2016).

Os difratogramas DRX fornecem indícios da eficácia esfoliativa de cada método. A organização de partículas esfoliadas reempilhadas pode ser indicada na difratometria de raios X, porque a presença de reflexões basais intensas no difratograma indica um arranjo ordenado [153]. A ausência total de reflexões basais indica um empilhamento aleatório das camadas esfoliadas, como um castelo de cartas [142,153].

Além disso, à medida que o tamanho do cristalito diminui, a largura do pico de difração aumenta. Isso ocorre porque a interferência destrutiva é a resultante do somatório de todos os feixes difratados. Próximo ao ângulo de Bragg é necessário a difração de muitos planos para produzir interferência destrutiva completa (ausência de picos). Em pequenos cristais não existem planos suficientes para produzir essa interferência e, por isso, ocorre um pico alargado [142].

Nesse contexto, observou-se na Figura 20 que as amostras preparadas com o dobro de centrifugação (DC, MSD e MAD) não apresentaram picos, bem como a dispersão de BNNTs em IPA, evidenciando que o aumento da rotação na centrífuga pode separar as lamelas com menor número de camadas empilhadas, como observado na literatura (item 2.2.2) [101,114]. O h-BN micrométrico diluído em IPA apresentou o pico de maior intensidade, seguido das

amostras MSA, AM e MS que apresentaram picos intermediários e envolveram a mistura de solventes (MS) e a agitação magnética (AM), variáveis que possuíram maior absorbância no UV-Vis e rendimento no processo esfoliativo (ver item 4.1.5). Já as amostras com a variável ultrassom de ponta (UP), padrão individual (PI) e simultâneo (PS) apresentaram picos menores e foi notado que a dispersão exposta ao ultrassom de ponta não apresentou lamelas menores ou mais esfoliadas que os demais procedimentos (PS e PI). Além disso, a esfoliação simultânea no ultrassom (com três amostras) foi tão eficaz quanto a esfoliação de uma única dispersão por vez (PI).

No entanto, a quantidade de material analisada em cada difratograma não foi padronizada devido à dificuldade de garantir que o material esfoliado ficasse retido em uma mesma região da lâmina, uma vez que as dispersões foram gotejadas sobre essa superfície e, mesmo que o número de gotas fosse igual entre as amostras, o solvente se espalhou desordenadamente. Além disso, cada processo esfoliativo teve rendimentos diferentes, por exemplo, nas amostras submetidas ao dobro da centrifugação (DC, MSD, MAD), pouco material esfoliado ficou retido no sobrenadante, sendo necessário depositar maior quantidade de gotas para garantir material suficiente para as análises.

Apesar da dificuldade encontrada na quantificação do material analisado, as diferentes intensidades dos picos difratados evidenciam os métodos que melhor dispersaram ou esfoliaram o h-BN. Assim, considerando as dispersões esfoliadas que resultaram em um pico difratado, o tamanho médio das partículas foi estimado na Tabela 2:

Tabela 2 – Tamanho médio das partículas esfoliadas calculado pelas Leis de Bragg e Debye Scherrer.

<i>Amostra</i>	<i>Sigla</i>	<i>2θ (002)</i>	<i>d (Å)</i>	<i>τ (nm)</i>
h-BN diluído	h-BN	26,74	3,334	75,001
Padrão individual	PI	26,78	3,329	75,736
Padrão simultâneo	PS	26,76	3,331	74,746
Ultrassom de ponta	UP	26,74	3,334	66,528
Mistura IPA:água	MS	26,76	3,331	71,011
Agitação magnética	AM	26,76	3,331	72,604
Mist. IPA:água+agitação	MSA	26,76	3,331	64,225

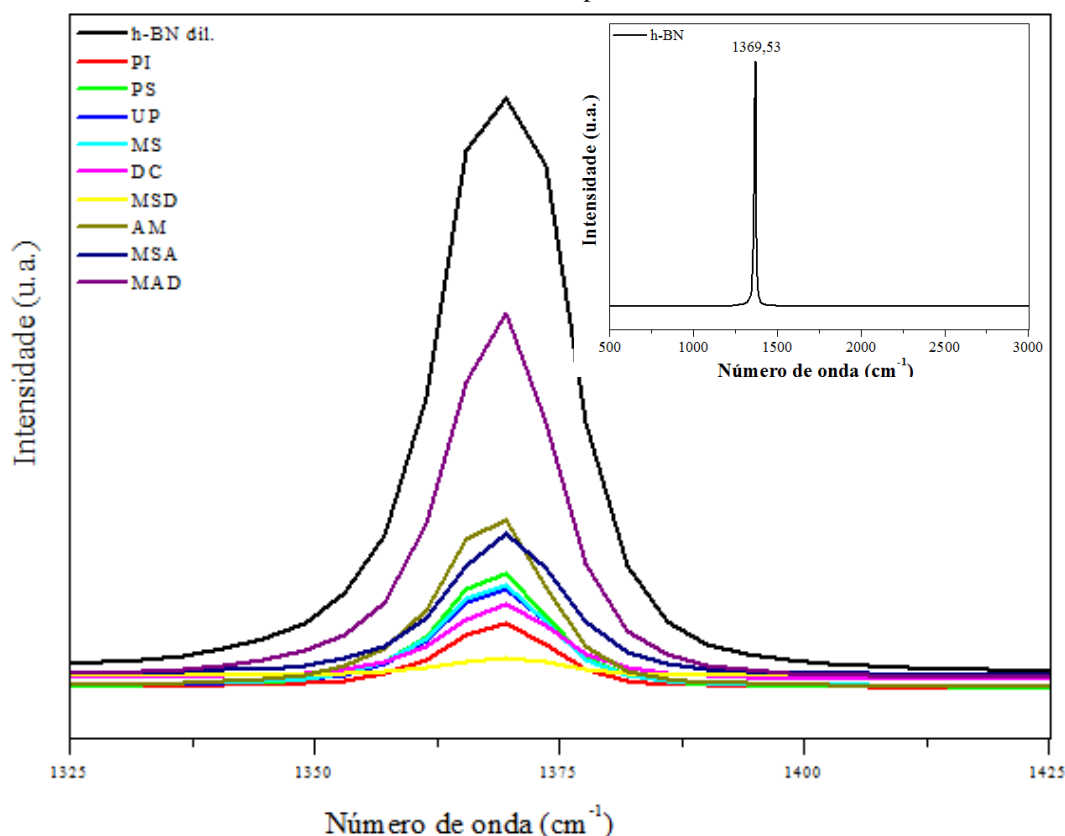
FONTE: o autor (2016).

Como pode ser observado na Tabela 2, o tamanho médio das partículas (τ) esfoliadas pelos diferentes parâmetros experimentais não apresentaram alteração significativa do h-BN diluído (sem interferência esfoliativa), evidenciando que os processos de esfoliação não estão diminuindo ou fragmentando o tamanho lateral das lamelas.

4.1.4 Análise dos espectros Raman

A Figura 21 apresenta os espectros Raman das mesmas amostras esfoliadas pelos diferentes processos adotados, analisadas na difração de Raios X. Em detalhe, observa-se o espectro do nitreto de boro hexagonal, com um pico intenso em $1369,53\text{ cm}^{-1}$, característico do modo vibracional das ligações de B e N.

Figura 21 – Espectros Raman das amostras esfoliadas por diferentes parâmetros. Em detalhe, espectro característico do h-BN com um pico em $1369,53\text{ cm}^{-1}$.



FONTE: o autor (2016).

Ao variar o número de camadas entre o sólido 3D, poucas e únicas camadas, os espectros Raman diferem em largura e intensidade espectral devido às diferentes interações entre camadas [74]. O pico de maior intensidade da Figura 21 foi o do h-BN diluído em solvente (não esfoliado), seguido das amostras MAD, AM, MSA, PS, MS, UP, DC, PI e MSD. As amostras com o dobro de centrifugação (DC, MAD, MAD) não apresentaram as menores intensidades de pico, como observado nos espectros de DRX (Figura 19) e as demais dispersões apresentaram intensidades semelhantes.

Nos espectros Raman, assim como nos difratogramas de raios X, não foi possível normalizar a quantidade de material analisado. A falta de concordância com a análise do DRX

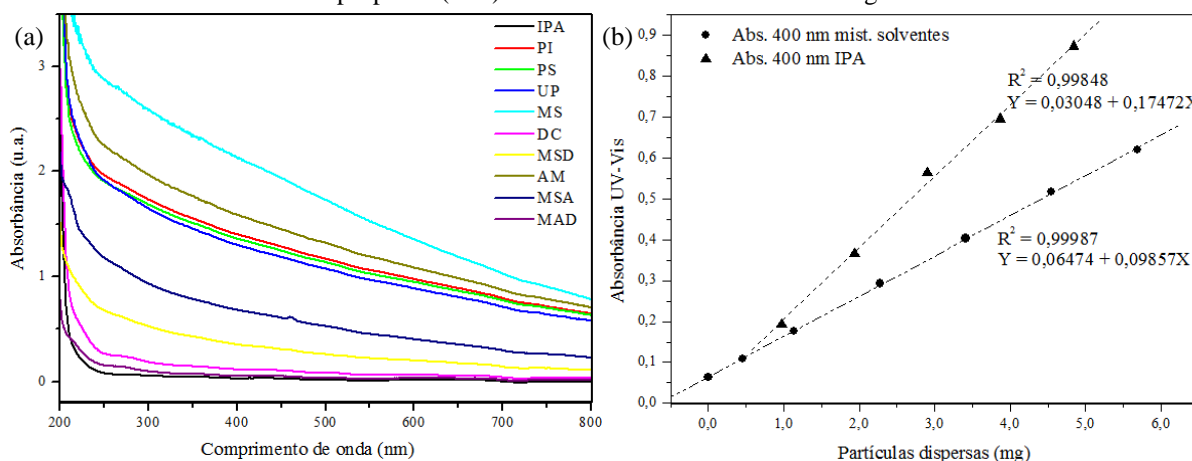
pode ter ocorrido, entre outros fatores, devido à heterogeneidade de empilhamentos de camadas entre as nanolamelas de h-BN obtidas pelas diferentes rotas esfoliativas.

4.1.5 Absorbâncias no UV-Vis

A concentração das dispersões obtidas após a esfoliação das amostras foi calculada por meio de curvas de calibração nas duas bases de solvente (IPA e 20% IPA:água) relacionando a absorbância no UV-Vis com a quantidade de nanolamelas dispersas. A Figura 22-a mostra a relação entre a quantidade de material disperso e a intensidade da absorbância, em toda a faixa de comprimento de onda do UV-Vis, das mesmas dispersões esfoliadas por diferentes parâmetros e caracterizadas pelas técnicas acima citadas.

A Figura 22-b exibe as curvas de calibração obtidas nas duas bases de solvente, nas quais foram dispersas nanolamelas de BN com massa conhecida; cada dispersão foi diluída em diferentes concentrações, sendo que a intensidade da absorbância de cada fração foi medida no UV-Vis e correlacionada em uma reta (item 3.2.8, pág. 66). Vale salientar que absorbância dos solventes puros foi considerada nas equações.

Figura 22 – Relação entre a quantidade de material disperso *versus* a intensidade da absorbância: (a) espectros gerados no UV-Vis das dispersões obtidas das amostras esfoliadas; (b) curva de calibração em 400 nm do álcool isopropílico (IPA) e da mistura de 20% de IPA em água.



FONTE: o autor (2016).

Como pode ser observado na Figura 22-a, as dispersões de nanopartículas de h-BN nos solventes apresentaram diferentes concentrações de material esfoliado em relação ao IPA (curva em preto), evidenciadas pelo deslocamento das curvas no eixo da absorbância. A variável mistura de solventes (MS) apresentou a maior concentração de material disperso no sobrenadante devido ao maior deslocamento do espectro em relação à curva do IPA. Já as amostras com o dobro de centrifugação (MSD, DC e MAD) exibiram as menores

concentrações. As dispersões obtidas pelos parâmetros do processo esfoliativo padrão individual e simultâneo (PI e PS), ultrassom de ponta (UP) e agitação magnética (AM) apresentaram curvas muito próximas, ou seja, concentrações de nanolamelas semelhantes.

A Figura 22-b mostra que as dispersões de nanolamelas de h-BN nas duas bases de solventes apresentaram relação praticamente linear da quantidade de nanolamelas dispersas com a absorbância em 400 nm, comprimento de onda adotado por não possuir interferência da absorbância dos solventes. Essa relação foi utilizada para quantificar a concentração de nanolamelas nos sobrenadantes obtidos pelos diferentes processos de esfoliação líquida, a qual foi comparada com a quantidade de material esfoliado retido no béquer após total evaporação dos solventes, como exhibe a Tabela 3. Os valores obtidos correspondem à média de, pelo menos, três amostras esfoliadas em cada tipo de esfoliação verificada.

Tabela 3 – Comparação das partículas esfoliadas, retidas no sobrenadante, quantificadas pela absorbância no UV-Vis e pelo material retido no béquer após evaporação do solvente.

<i>Amostra</i>	<i>Sigla</i>	<i>Concentração material esfoliado</i>		<i>Rendimento pela absorbância</i>
		<i>Abs. 400 nm (mg)</i>	<i>Mat. retido no béquer (mg)</i>	
Padrão individual	PI	7,101	7,067	7,10%
Padrão simultâneo	PS	5,037	5,686	5,04%
Ultrassom de ponta	UP	7,277	5,300	7,28%
Mistura IPA:água	MS	12,546	5,794	12,55%
Dobro de centrifugação	DC	0,515	2,242	0,51%
Mist. IPA:água+dobro centrif.	MSD	1,439	1,509	1,44%
Agitação magnética	AM	7,749	4,100	7,75%
Mist. IPA:água+agitação	MSA	9,528	5,143	9,53%
Mist. IPA:água+agit.+dobro cent.	MAD	0,128	0,800	0,13%

FONTE: o autor (2016).

Comparando a quantidade de material esfoliado obtida pela curva de calibração com a obtida por pesagem, após a volatilização do solvente, da Tabela 3, nota-se que as amostras com as maiores quantidades de nanolamelas foram as que utilizaram as variáveis: mistura de solvente (MS) e agitação magnética (MSA e AM) e a quantificação por absorbância apresentou um valor superior de, aproximadamente, 50% em relação à quantificação pelo material seco, nessas amostras. Vale ressaltar que certa diferença entre os valores de quantificação pelos dois processos avaliados é esperada, visto que há maior manipulação da amostra no caso da evaporação do solvente, podendo levar a maiores perdas de material em frascos, pipetas, etc. Nesta questão, quanto menor for a massa de material a ser medida, mais significativa será essa perda. Devido a isso, espera-se que a quantificação pela curva de calibração seja mais precisa.

Além disso, no caso da mistura de solventes, após a evaporação do solvente, as paredes do béquer ficaram esbranquiçadas indicando a presença de partículas aderidas a ela,

provavelmente arrastadas pela água em evaporação. Esse arraste pode ter ocorrido também para fora do frasco, levando ainda a maiores perdas de material e contribuindo para a diferença observada na tabela.

As amostras esfoliadas pelo processo padrão (PI e PS) e com o auxílio do ultrassom de ponta (UP) apresentaram resultados similares e com grande concordância entre os dois métodos quantitativos. Já as amostras preparadas com o dobro de centrifugação (DC, MSD e MAD), apesar de apresentarem baixos desvios entre os resultados obtidos pelos dois métodos comparativos, exibiram os menores rendimentos no processo esfoliativo. No entanto, o desvio da amostra esfoliada com a variável dobro de centrifugação (DC) é considerável, e pode ter ocorrido devido à perda do material esfoliado no processo de evaporação do solvente, como comentado anteriormente. É importante observar que, a quantidade de material obtida para a nanoaditivação dos fluidos isolantes não corresponde com o valor da diferença de peso entre o béquer com o material esfoliado e o béquer vazio, uma vez que os processos de raspagem, transporte e armazenamento desse material esfoliado acarreta em perdas consideráveis.

De qualquer forma, o objetivo desta quantificação foi avaliar qual procedimento fornece maior rendimento. Para isso, a última coluna da Tabela 3 apresenta o rendimento do processo baseado na quantificação efetuada com a curva de calibração. Conforme já comentado, os resultados indicaram que a mistura de solventes foi a variável que permitiu o maior aumento no rendimento do processo e o dobro de centrifugação, a maior redução.

4.1.6 Considerações sobre a técnica e as caracterizações da esfoliação líquida

A obtenção de nanopartículas bidimensionais por meio da esfoliação líquida não é um processo trivial e exigiu o controle de inúmeros parâmetros do processo. Como verificado na literatura, o tempo de ultrassom é um parâmetro importante na esfoliação líquida de materiais lamelares, sendo que tempos de ultrassonificação mais curtos foram mais recorrentes por gerar lamelas maiores e com menor número de defeitos [91]. Além disso, foi observado que a fragmentação e esfoliação de partículas lamelares tende a um “comportamento universal” de distribuição de tamanhos [117]. Com isso, foi adotado o tempo padrão de 3 horas de esfoliação, observado em trabalhos de esfoliação similares [17,18,100,103].

Contudo, para verificar a eficiência do tempo de ultrassonificação escolhido, tempos mais longos foram avaliados e as dispersões obtidas foram quantificadas por meio da absorbância no UV-Vis. Para o dobro de tempo de ultrassonificação (6 h) as dispersões obtiveram a média de 7,6 mg de nanolamelas dispersas em 100 mL de solvente. Considerando

as quantidades médias obtidas nas esfoliações padrão individual (PI) e simultâneo (PS) de 7,1 e 5,0 mg/100mL, respectivamente, (vide Tabela 3, pág. 81) foi notado que a esfoliação durante 3 h apresentou resultados quantitativos satisfatórios, com a metade do tempo.

Em outra análise do tempo de ultrassonificação, dispersões foram esfoliadas durante 10 h no ultrassom, seguidas de centrifugação a 3000 rpm. Os sobrenadantes obtidos foram quantificados no UV-Vis e obtiveram média de 0,40 mg de nanolamelas em 100 mL de dispersão. Ao comparar com dispersões esfoliadas durante 3 h no ultrassom e centrifugadas em mesma rotação foi obtido a média de 0,51mg/100mL (vide Tabela 3, pág. 81). Observa-se que a esfoliação de materiais lamelares em meio líquido, utilizando o banho ultrassônico, possui certo limite, independente do tempo de exposição do material às ondas ultrassônicas. Portanto, foi adotada, como padrão, a duração de 3 horas de ultrassonificação.

A concentração inicial em massa de 0,1% das dispersões de h-BN em solvente para as esfoliações líquidas foi estabelecida com base em referencial teórico [80] e em ensaios realizados com o dobro e a metade dessa concentração, ou seja, 0,2% e 0,05%. O objetivo foi observar se aumentando a quantidade de h-BN em dispersão poderia se obter maior quantidade de nanolamelas esfoliadas. Ou, por outro lado, se a redução de h-BN micrométrico em solução proporcionaria melhor dispersão dessas partículas no fluido e, conseqüentemente, melhor interação partícula-solvente para facilitar o processo de esfoliação.

No entanto, por meio de medidas de absorbância no UV-vis dessas dispersões, a concentração inicial em massa de 0,05% de partículas apresentou quantificação menor que a concentração de 0,1%. Já as dispersões esfoliadas com a concentração inicial de 0,2% apresentaram quantificações superiores à concentração de 0,1%, mas a diferença não foi significativa. Além disso, a quantidade de material não esfoliada após a centrifugação (precipitado) foi maior. Logo, a concentração inicial de 0,1% foi adotada como padrão nas esfoliações de h-BN em solvente.

Durante a esfoliação das dispersões no ultrassom, a temperatura da água do banho ultrassônico atingiu, aproximadamente, 42 °C. Para avaliar se o aquecimento da água influenciaria no processo esfoliativo, essa situação foi comparada com uma temperatura constante (~23 °C) mencionada na literatura [17,18] e mantida pelo resfriamento da água com gelo. No entanto, não foi encontrada nenhuma interferência no rendimento do processo de esfoliação do h-BN com a refrigeração da água, inclusive, foi discutido que o aumento da temperatura poderia auxiliar na delaminação das camadas do material lamelar, considerando o aumento da mobilidade das moléculas com a temperatura.

Outra variável considerada no processo foi alterar a forma de obtenção das nanolamelas esfoliadas filtrando o sobrenadante obtido após a centrifugação em um sistema a vácuo ao invés de evaporá-lo em chapa com aquecimento. Contudo, verificou-se que pouco material ficava retido na membrana filtrante, mesmo com diferentes aberturas do filtro (220 nm, 100 nm e 50 nm); além disso, a dispersão que passava pela membrana, contendo as menores lamelas, era desprezada, por isso optou-se em seguir com a evaporação do solvente e retenção das nanolamelas em béqueres para reter maior quantidade de material esfoliado. Vale ressaltar que a temperatura na evaporação do solvente do sobrenadante foi mantida constante à, aproximadamente, 50 °C para evitar que temperaturas mais altas arrastassem as nanopartículas esfoliadas para fora do béquer durante a mudança de fase de líquido para gasoso. Além disso, foram utilizados béqueres de 10 mL por concentrarem melhor o material esfoliado e facilitar a raspagem e coleta do mesmo.

As imagens de MEV e MET das amostras esfoliadas analisadas comprovaram que as partículas 3D de h-BN foram esfoliadas em lamelas 2D de uma e várias camadas e que o tamanho lateral das nanopartículas não foi modificado pelas diferentes solicitações expostas.

As caracterizações realizadas pela difração de raios X forneceram indícios de que as amostras preparadas com o dobro de rotação na centrífuga retiveram as lamelas mais esfoliadas. As demais amostras não apresentaram mudanças significativas, sobretudo em relação ao tamanho estimado das nanopartículas (vide Tabela 2, pág. 78).

Os espectros Raman evidenciaram que os diferentes parâmetros esfoliativos não modificaram a estrutura do composto e as diferentes intensidades de pico obtidas, apesar de fornecerem indícios dos processos mais eficazes na esfoliação, não foram conclusivos.

A quantificação pela absorbância no UV-Vis demonstrou que as dispersões preparadas com o dobro de centrifugação (DC) retêm menor quantidade de material no sobrenadante. As amostras esfoliadas com a mistura de solventes (MS) e com a agitação magnética (AM) possuem os valores mais altos de absorbância, porém, com maior divergência em relação ao material quantificado após a evaporação do solvente no béquer.

Dessa forma, considerando os resultados de todas as caracterizações realizadas, a metodologia e o tempo de preparo de cada processo de esfoliação, as variáveis mais eficazes foram: padrão simultâneo (PS) e mistura de solventes (MS), as quais podem ser associadas em um único processo esfoliativo. O dobro de centrifugação ainda é uma variável a ser estudada, pois é o processo que retém as lamelas mais esfoliadas. Em resumo, o processo esfoliativo ótimo seria a dispersão de h-BN em pó na mistura de solventes (20% IPA em

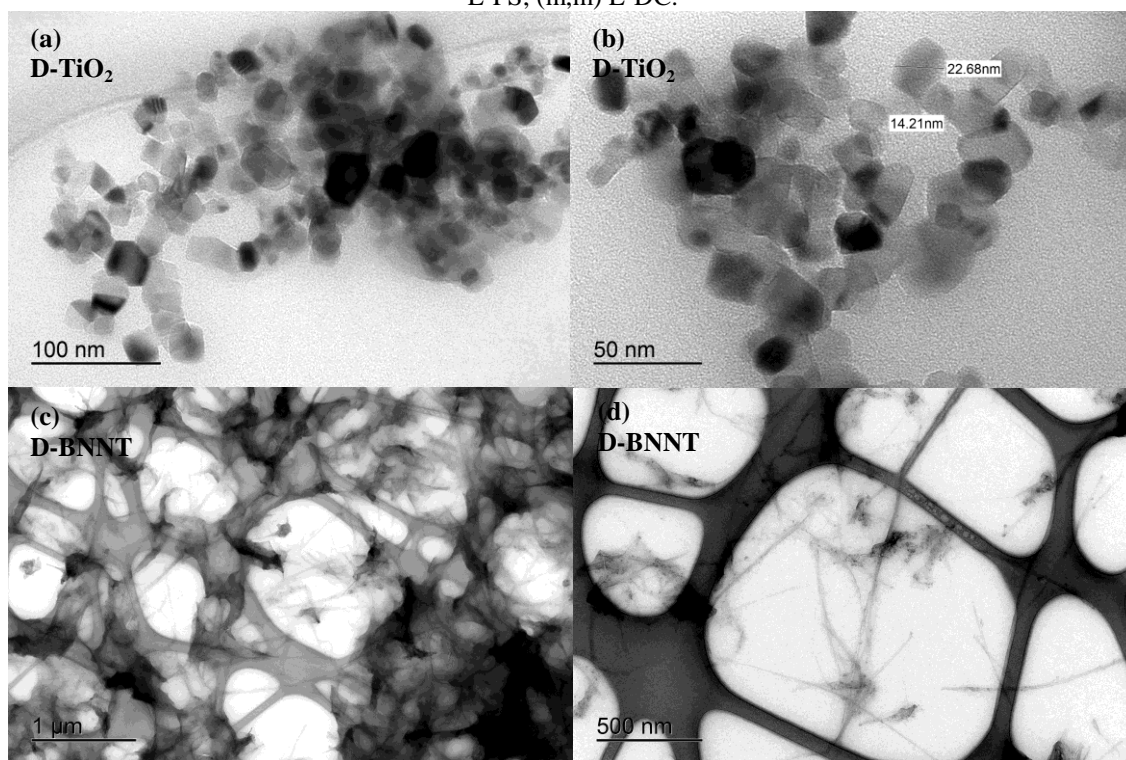
água) durante 3h no ultrassom, seguido de centrifugação à 1500 ou 3000 rpm, ou seja, amostras MS e MSD, respectivamente.

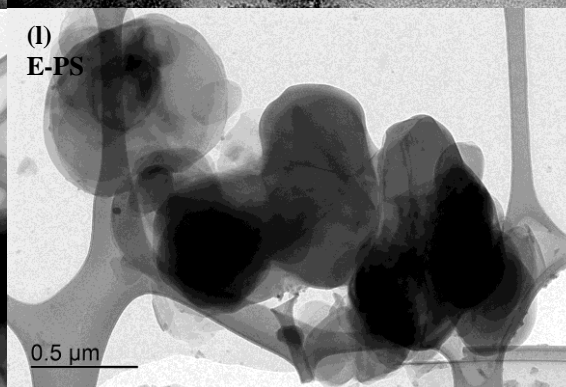
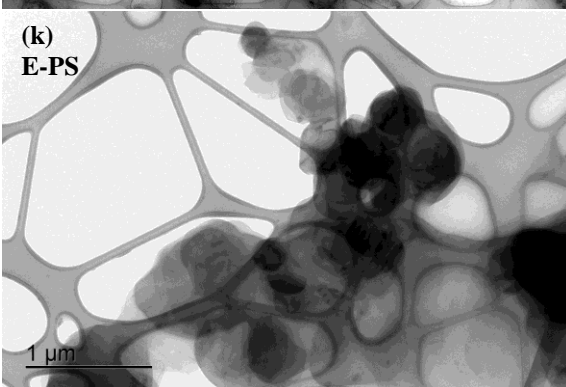
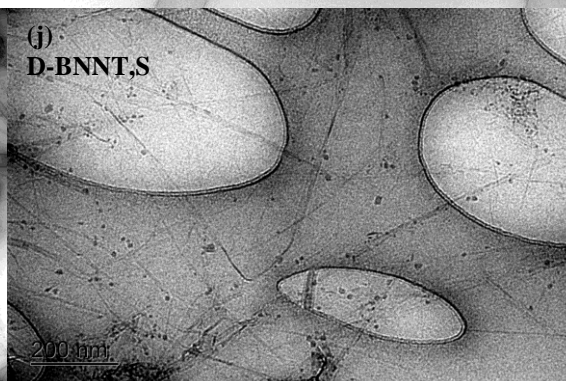
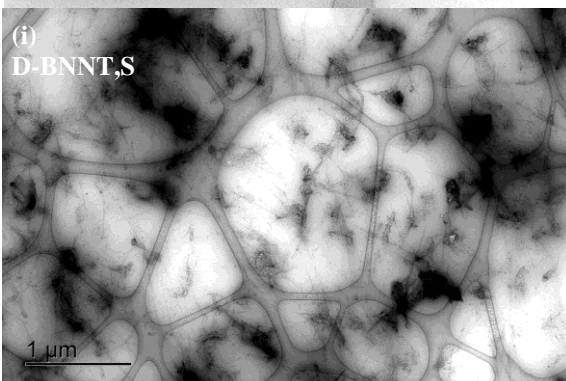
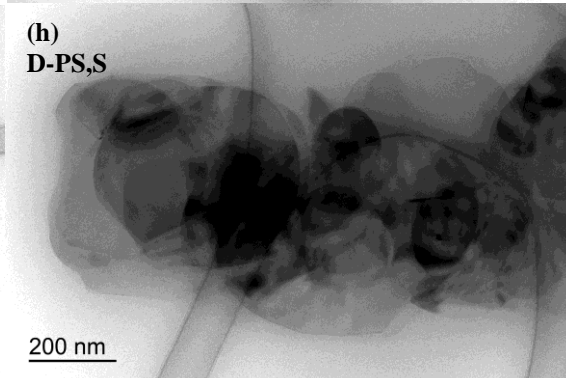
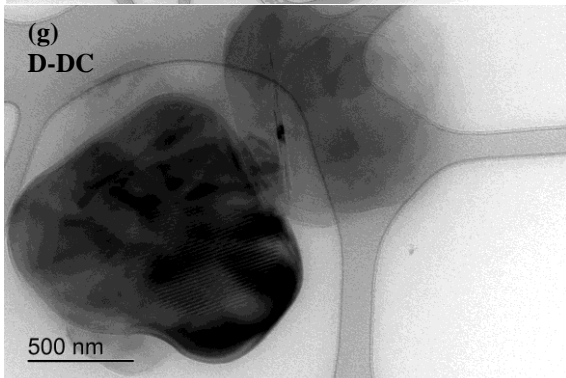
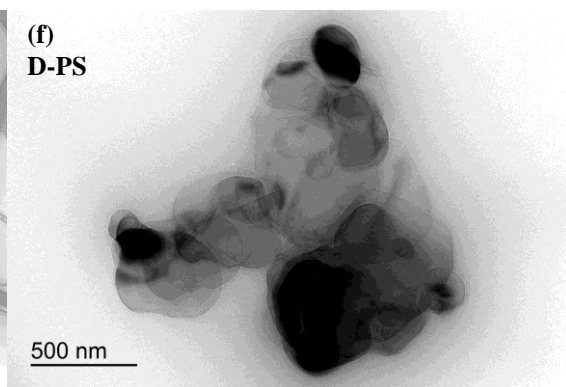
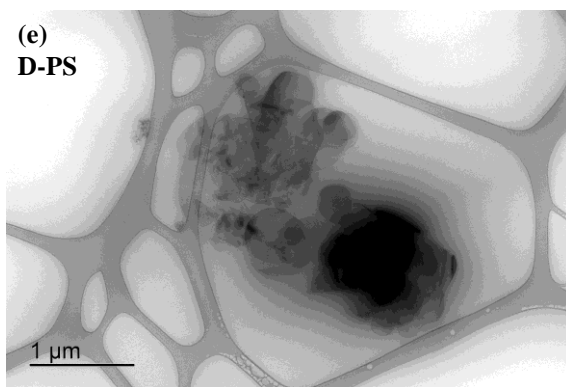
4.2 ANÁLISES E RESULTADOS PRELIMINARES DOS NANOFLUIDOS

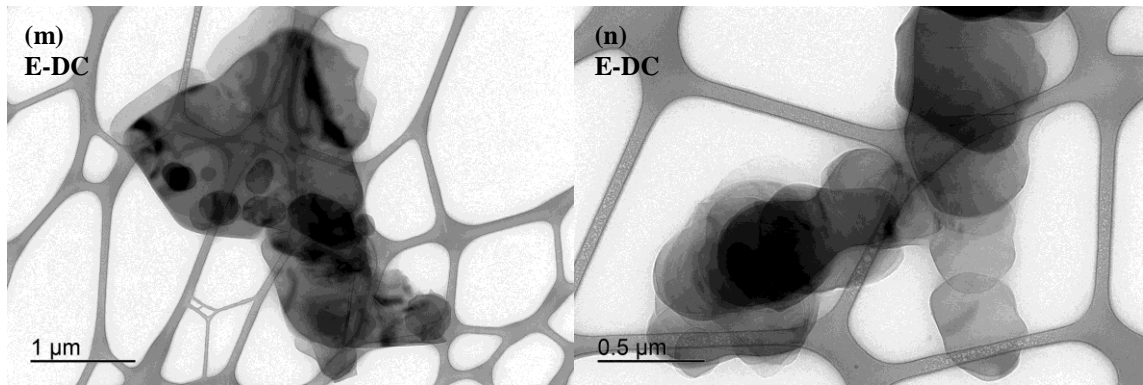
4.2.1 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão

De maneira similar às amostras esfoliadas em solvente e analisadas no microscópio eletrônico de Transmissão (MET), os nanofluidos produzidos também foram analisados por meio de imagens MET com o objetivo de comparar a eficácia da esfoliação das nanopartículas diretamente no óleo com o método de dispersão. A Figura 23 apresenta as imagens MET das amostras relacionadas no Quadro 3 (pág. 64).

Figura 23 – Imagens MET das nanopartículas de h-BN, BNNT e TiO_2 dispersas e esfoliadas no óleo vegetal. (a,b) amostra D- TiO_2 ; (c,d) amostra D-BNNT; (e,f) amostra D-PS; (g) D-DC, (h) D-PS,S, (i,j) D-BNNT,S; (k,l) E-PS; (m,m) E-DC.







FONTE: o autor (2016).

As imagens a-b da Figura 23 mostram a dispersão de nanopartículas de TiO_2 em óleo. Como pode ser observado, são nanopartículas esféricas com dimensões médias de 30 nm que ficaram dispersas aleatoriamente umas sobre as outras após a retirada do óleo do porta-amostra com acetona.

As imagens c até n da Figura 23 demonstraram que, provavelmente, ambos os processos de obtenção de nanofluidos estão sendo eficazes, pois grande parte das partículas foram esfoliadas/dispersas e apresentaram diferentes graus de empilhamento, com lamelas de poucas e mais camadas sobrepostas desorganizadamente umas sobre as outras, após a “lavagem” do óleo com acetona. Entretanto, assim como a esfoliação líquida em álcool (Figura 16) e como a própria literatura menciona [105,114], não apresentaram uma esfoliação/dispersão completa, o que ficou evidenciado em pontos escuros e opacos de algumas imagens. Além disso, a resolução das imagens ficou prejudicada provavelmente devido ao resquício de óleo vegetal no porta-amostra. Vale salientar também, que a acetona pode ter arrastado as menores e (ou) mais bem esfoliadas nanolamelas do porta-amostra.

Por meio dessas imagens não é possível afirmar qual o melhor método de formulação de nanofluidos – dispersão de nanopartículas no fluido ou esfoliação de partículas micrométricas diretamente no óleo – apesar de que a grande maioria das pesquisas adotou o método de dispersão de nanopartículas no fluido por ser mais econômico e escalável [36,37,39]. Em relação à rotação de centrifugação, aparentemente, com 3000 rpm (dobro de centrifugação – DC) obteve-se nanopartículas com menores dimensões laterais, mas isso não foi unânime nas imagens, como pode ser observado nas imagens (g-h) e (m-n) das amostras da dispersão D-DC e da esfoliação E-DC, respectivamente. Além disso, a dimensão mais relevante das nanopartículas é a espessura, a qual não pôde ser mensurada. Cabe mencionar, que alguns pesquisadores relataram que lamelas com grandes dimensões laterais são mais eficazes na transferência de calor entre elas e o meio (fluido) [114,115].

As imagens c-d e i-j da Figura 23 evidenciam a dispersão dos nanotubos no óleo pelo espalhamento e empilhamento aleatório dos mesmos. Também, é possível perceber a presença de impurezas junto com os nanotubos, identificadas pelas lamelas dispersas nas imagens (manchas escuras). Essas impurezas contidas com os nanotubos de BN podem justificar ou ter alguma influência no aumento do fator de dissipação das dispersões D-BNNT e D-BNNT,S, como será observado adiante, na Figura 26 (pág. 92). Cabe ressaltar que as imagens geradas no MET dos BNNTs não apresentaram qualidade e resolução igual às demais amostras esfoliadas (Figura 16) e isso pode ter ocorrido devido ao vestígio de óleo no porta-amostra ou no interior dos nanotubos que não foi removido pela “lavagem” com acetona.

Já o efeito do uso de surfactante nas nanolamelas de h-BN na amostra D-PS,S (dispersão de nanolamelas esfoliadas pela variável padrão simultâneo, PS, com surfactante) não foi evidenciado, como mostra a imagem (Figura 23-h.) No entanto, não é possível concluir que o ácido oleico não teve efeito, pois como o óleo foi “lavado” das amostras para restar somente as nanopartículas, o ácido oleico também pode ter sido removido. Além disso, acredita-se que o uso do surfactante pode ser melhor avaliado com a estabilidade dos nanofluidos em longo prazo por meio das análises de espectrofotometria no UV-Vis.

De um modo geral, não foi observada alteração significativa entre as imagens com os diferentes parâmetros de obtenção de nanofluidos. No entanto, a microscopia eletrônica de Transmissão é uma técnica de caracterização de nanopartículas auxiliar e necessita de outras técnicas para complementação.

4.2.2 Condutividade térmica

Foram realizadas, no mínimo, 6 leituras consecutivas de condutividade térmica em cada amostra de nanofluido na temperatura ambiente ($\sim 20^\circ\text{C}$) e a 50°C (banho ultratermostático), intervaladas por 15 minutos entre elas. Os valores apresentaram grande repetitividade e reprodutibilidade e estão relacionados na Tabela 4:

Tabela 4 – Valores de condutividade térmica dos nanofluidos em temperatura ambiente ($\sim 20^\circ\text{C}$) e a 50°C em comparação com o óleo vegetal FR3.

<i>Amostra*</i>	<i>Partícula</i>	<i>Descrição</i>	<i>Condutividade térmica (W/m*k)</i>	
			<i>Temp. ambiente</i>	<i>$\sim 50^\circ\text{C}$</i>
Óleo FR3	-	-	0,158	0,156
D-TiO ₂	TiO ₂	-	0,157	0,156
D-BNNT	BNNT	Nanotubo de BN	0,157	0,156
D-PS	BNNS-PS	Nanolamela esfoliada pad. simultâneo	0,156	0,155
D-DC	BNNS-DC	Nanolamela esfoliada dobro cent.	0,157	0,154
D-PS,S**	BNNS-PS	Nanolamela esfoliada pad. simultâneo	0,156	0,155

Tabela 5 – Valores de condutividade térmica dos nanofluidos em temperatura ambiente (~20 °C) e a 50 °C em comparação com o óleo vegetal FR3.

				conclusão
D-BNNT,S**	BNNT	Nanotubo de BN	0,157	0,156
E-PS	h-BN micro	Esfoliação padrão simultâneo	0,157	0,155
E-DC	h-BN micro	Esfoliação dobro centrifugação	0,158	0,155

*D (dispersão no óleo); E (esfoliação no óleo);

**Amostras com uso de surfactante.

FONTE: o autor (2016).

Como pode ser observado na Tabela 4, os fluidos nanoaditivados pelos dois processos de produção (dispersão e esfoliação) e com as diferentes nanopartículas (vide Quadro 3, pág. 64) não apresentaram mudança nos valores médios de condutividade térmica, em comparação ao óleo sem aditivação (FR3). Outras amostras foram testadas com diferentes concentrações de nanomateriais, com e sem o uso de surfactante, e também não apresentaram mudança nos valores de condutividade térmica das amostras em diferentes temperaturas.

Por outro lado, dispersando nanopartículas de TiO₂, nanolamelas e nanotubos de BN em água deionizada e álcool isopropílico e, analisando a condutividade térmica desses fluidos, foi observado aumento de até 20% nessa propriedade. Contudo, a condutividade térmica dessas dispersões decresce com o tempo devido à precipitação das partículas no fluido, sendo que após 1 h não é mais possível observar alteração. Além disso, a adição de ácido oleico como surfactante não foi eficaz na estabilização e dispersão dos nanomateriais em suspensão nesses dois tipos de fluido base.

4.2.2.1 Difusividade térmica

As amostras de nanofluidos enviadas ao Instituto de Materiais Cerâmicos (IMC) foram obtidas pelos mesmos procedimentos descritos no item 3.2.2 (pág. 63), apenas com concentrações diferentes. Foram realizadas três medições de difusividade térmica em quatro temperaturas e, as médias desses valores, estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Resumo das características das amostras enviadas ao Instituto de Materiais Cerâmicos (IMC) e seus respectivos valores de difusividade e de condutividade térmica.

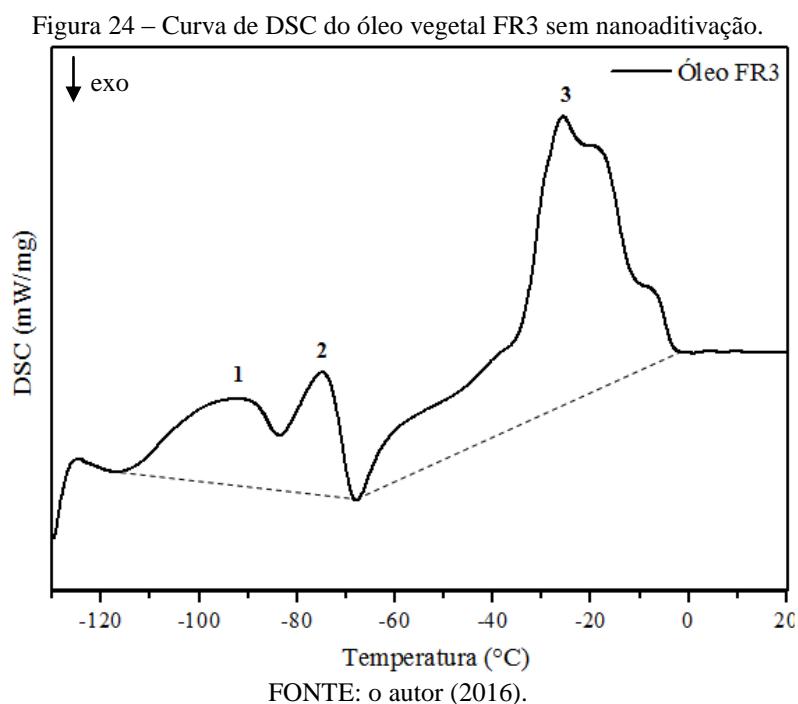
Amostras	Parâmetros das amostras				Difusividade térmica (mm²/s)				Cond. térmica 25°C (W/mK)
	Partícula	Conc. massa	Centrifuga		25°C	45°C	65°C	85°C	
			T (min)	Rot. (rpm)					
Óleo	-	-	-	-	0,072 (4)	0,071 (4)	0,070 (4)	0,070 (4)	0,130 (7)
D-DC2	BNNS-DC	0,005%	-	-	0,068 (3)	0,070 (4)	0,069 (3)	0,088 (4)	0,123 (6)
E-PS2	h-BN	0,10%	30	1500	0,071 (4)	0,075 (4)	0,069 (3)	0,068 (3)	0,128 (6)
E-DC2	h-BN	0,10%	30	3000	0,070 (4)	0,069 (3)	0,069 (3)	0,066 (3)	0,127 (6)

Fonte: Instituto de Materiais Cerâmicos (2016).

A condutividade térmica foi calculada em temperatura ambiente (25°C) e os valores entre parênteses representam a incerteza na última casa decimal. Os valores obtidos de difusividade e condutividade térmica entre as amostras e em comparação com o óleo não apresentaram diferença significativa nas temperaturas analisadas. Esses resultados reiteraram os valores de condutividade térmica medidos pelo método do fio quente (item 4.2.2, pág. 88).

4.2.3 Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC)

A Figura 24 apresenta a curva de DSC do óleo FR3 sem nanoaditivação, mostrando o fluxo de calor (mW/mg) em função da temperatura (°C) e os fenômenos que ocorreram se apresentam na forma de desvios da linha base na direção exotérmica.

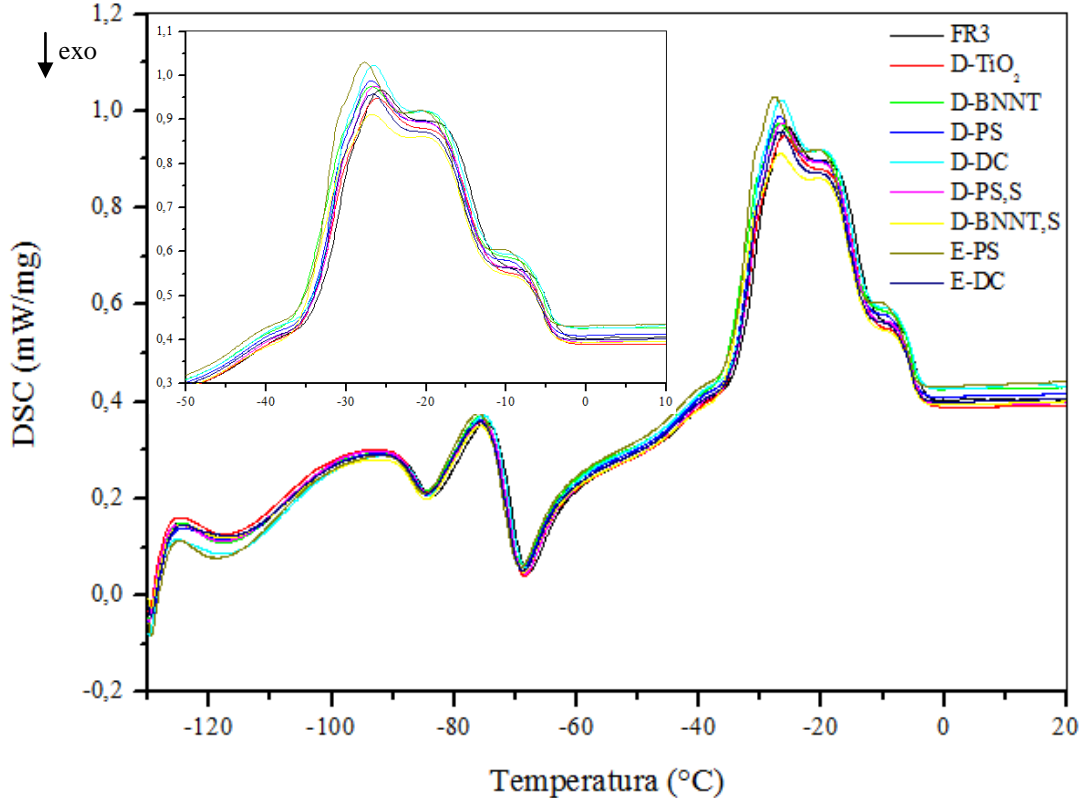


Em baixa temperatura, a Figura 24 mostrou que a curva de DSC exibiu três picos distintos, que caracterizaram pontos de fusão das estruturas cristalinas que compõem o óleo. Os dois picos de menor intensidade (1 e 2) que ocorreram entre as temperaturas de -115 a -84°C e -83 a -67°C, respectivamente, tendem a corresponder a pontos de fusão dos menores cristais presentes no fluido. Já o pico de maior intensidade, entre -60 e 0°C, com o ponto máximo a -25°C, sugere o ponto de fusão dos maiores cristais.

A Figura 25 compara o comportamento térmico do óleo sem nanoaditivação com os nanofluidos relacionados no Quadro 3 (pág. 64). O objetivo dessa análise foi observar se os aditivos dispersos no óleo (nanomateriais) causariam alguma mudança na morfologia do óleo

durante a cristalização dessas partículas, podendo agir como agentes nucleantes em baixa temperatura.

Figura 25 – Comparação das curvas de DSC do óleo FR3 sem nanoaditivação e dos nanofluidos.



FONTE: o autor (2016).

De acordo com as curvas de DSC observadas na Figura 25, todos os nanofluidos obtiveram resposta semelhante ao óleo FR3, apresentando três regiões de fusão no intervalo de -130 a 0 °C. A nanoaditivação não apresentou mudança significativa na morfologia dos fluidos e o deslocamento das curvas observado no eixo das ordenadas, principalmente no pico de maior intensidade (detalhe da Figura 25), não foi representativo na mudança de temperatura de transição de fase.

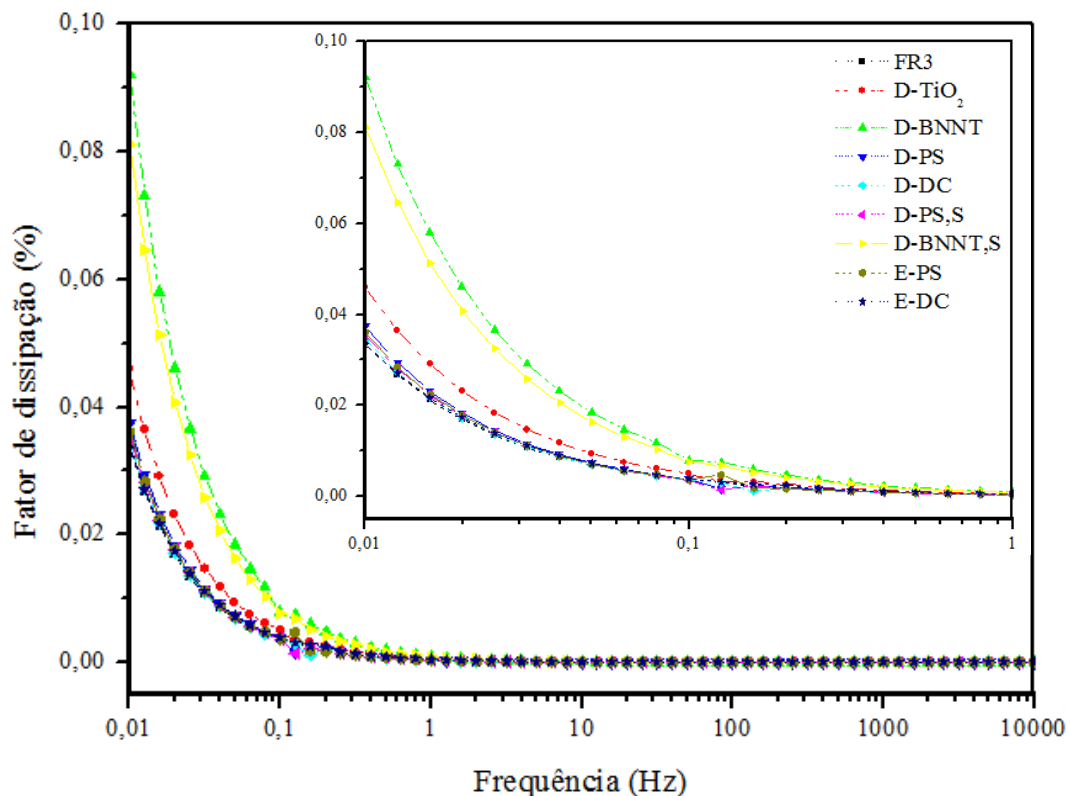
4.2.4 Espectroscopia de impedância dielétrica

A Figura 26 relaciona o fator de dissipação (tangente δ) em função da frequência para o óleo vegetal com os nanofluidos. Esse fator relaciona as perdas dielétricas do fluido que, quando submetido a ação de um campo elétrico, constitui perdas por polarização. Quanto menor o valor da tangente δ , menor será o valor da dissipação de corrente elétrica resistiva no fluido, o que indica alta propriedade de resistência do material de isolamento. Dessa forma, existe uma relação entre a tangente e a resistividade do óleo isolante: se a resistividade

diminuir, o valor da tangente aumenta e vice-versa. Portanto, a tangente δ é a medida da imperfeição da natureza dielétrica de materiais isolantes.

Na Figura 26, o gráfico em detalhe é apresentado na faixa de 0,01 a 1 Hz, pois acima desta frequência não foram observadas alterações no espectro, como pode ser visto na imagem que apresenta toda a varredura de frequência (até 10000 Hz). O aumento da frequência implica na diminuição da duração de cada ciclo senoidal do campo elétrico, bem como da probabilidade de captura de elétrons livres.

Figura 26 – Fator de dissipação *versus* frequência do FR3 e dos nanofluidos.



FONTE: o autor (2016).

As perdas dielétricas aumentaram com a adição de nanoparticulado no óleo, principalmente com o TiO₂ (D-TiO₂) e com os nanotubos de BN (amostras D-BNNT e D-BNNT,S), como mostra a Figura 26 em relação ao óleo vegetal sem nanoaditivação (FR3), indicando que a polarização dos óleos nanoaditivados gerou maior dissipação de energia e, consequentemente, maior aquecimento do dielétrico. As amostras formuladas com os nanotubos de BN obtiveram diferença superior de, aproximadamente, três vezes em relação ao óleo FR3 em 10⁻² Hz. Já as demais amostras nanoaditivadas com BN apresentaram aumentos de tangente δ menos acentuadas.

Em baixas frequências o aumento da tangente delta está associado com o aumento da condutividade da amostra. Este aumento pode estar associado à presença de portadores de

carga e impurezas, bem como ao efeito de polarização interfacial (Efeito *Maxwell – Wagner*). As nanolamelas possuem uma área interfacial com o óleo, e as diferenças de condutividade elétrica entre o óleo e os nanoparticulados fazem com que cargas interfaciais sejam acumuladas nessas regiões, que acabam por contribuir com o aumento da condutividade em baixa frequência [154-156]. Fenômeno similar ocorre com o papel impregnado em óleo.

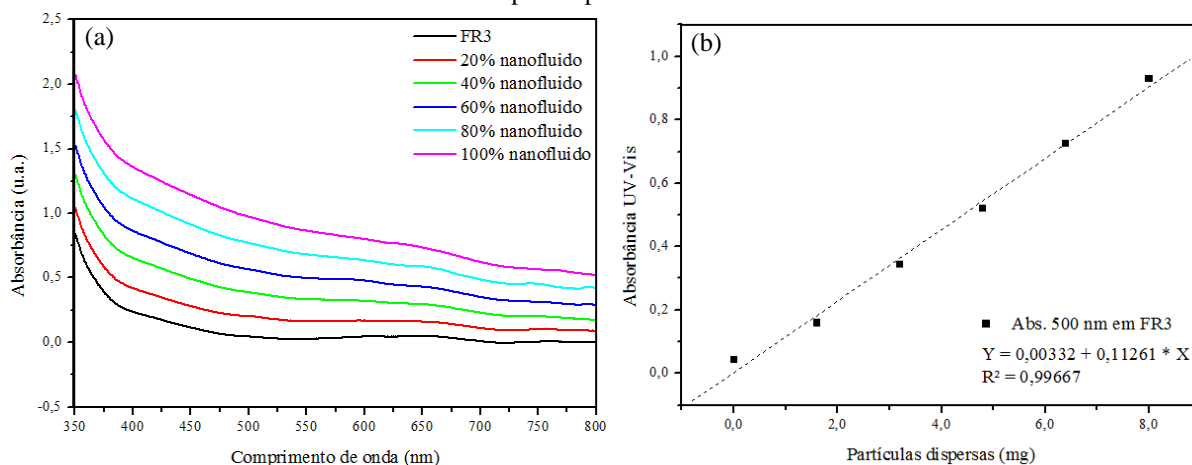
Alguns autores se referem ao efeito de dupla camada que, de acordo com a teoria de colóides, pode-se criar uma acumulação de portadores de carga (*Stern layer*) na interface da nanopartícula no óleo, formando armadilhas de elétrons que podem espalhar ou capturar portadores de carga. Nessa região, a acumulação de carga pode ser reduzida por meio da introdução de um caminho de condução local devido à sobreposição dessas duplas camadas [6]. Considerando essa teoria, se a distância livre entre as nanopartículas dispersas no óleo favorecer a sobreposição das duplas camadas e, em consequência, a formação de um caminho de condução de portadores de carga, o fator de dissipação do nanofluido irá aumentar. Nesse contexto, as dispersões de nanotubos de BN podem ter criado esses caminhos de condução, principalmente se considerar a grande relação de aspecto dos nanotubos, que resultaram nos maiores valores de tangente δ .

4.2.5 Quantificação por meio de absorbância no UV-Vis

A fim de definir a concentração das partículas dispersas e esfoliadas no óleo foi definida a curva de calibração por meio dos espectros de absorbância no UV-Vis, dispersando 8 mg de nanolamelas de BN (BNNSs) em 100 mL de óleo, durante 3 h de ultrassonificação, e diluindo a dispersão obtida em diferentes concentrações (20, 40, 60 e 80%).

A Figura 27-a mostra a relação das absorbâncias das diluições na faixa de 350 a 800 nm. A Figura 27-b relaciona a quantidade de material disperso e a intensidade da absorbância em 500 nm, comprimento de onda adotado por não ter influência da absorbância do óleo, em uma curva de calibração. Vale salientar que a absorbância do óleo foi considerada na curva.

Figura 27 – Quantidade de material disperso em óleo (FR3) medido pela absorbância UV-Vis: (a) absorbância das diluições de uma dispersão de nanolamelas de BN em óleo com massa conhecida; (b) relação da quantidade de nanolamelas dispersas pela absorbância em 500 nm.



FONTE: o autor (2016).

Na Figura 27-a a absorbância das diluições do nanofluido aumenta proporcionalmente com a concentração das nanolamelas de BN dispersas no óleo, em comparação ao óleo sem nanoaditivação (curva em preto – FR3), em diferentes comprimentos de onda, pois quanto maior o percentual de nanofluido na diluição, maior é a concentração de nanolamelas dispersas. No gráfico (b) as dispersões de nanolamelas de h-BN apresentaram relação praticamente linear da quantidade de material disperso com a absorbância em 500 nm. Essa relação foi utilizada para quantificar os sobrenadantes e as dispersões obtidas nos diferentes nanofluidos produzidos que utilizaram as nanolamelas de h-BN, relacionados na Tabela 7.

Tabela 7 – Concentração das nanolamelas de BN dispersas em óleo (FR3) calculadas pela absorbância no UV-Vis imediatamente após a obtenção do nanofluido e depois de um mês.

Amostra*	Concentração nanofluido (mg/100mL)		% nanolamelas de BN estáveis após um mês
	Imediata (Dia 1)	Após um mês	
D-PS	5,667	4,502	79,45%
D-DC	1,835	1,630	88,81%
D-PS,S	4,667	4,503	96,49%
E-PS	7,404	5,227	70,59%
E-DC	4,532	3,154	69,58%

*D (dispersão no óleo); E (esfoliação no óleo).

FONTE: o autor (2016).

A Tabela 7 relaciona a quantidade de nanolamelas dispersas no fluido no dia da dispersão/esfoliação (concentração imediata) e após um mês. Observa-se que as amostras obtidas pela dispersão (D) de nanopartículas no óleo (processo a, item 3.2.2, pág. 63) atingiram maior estabilidade em relação aos nanofluidos obtidos pela esfoliação (E) das nanopartículas diretas no óleo (processo b), ressaltado na porcentagem de nanolamelas dispersas após um mês. A amostra que apresentou maior estabilidade foi a dispersão de

nanolamelas obtidas pelo processo padrão simultâneo que utilizou surfactante (D-PS,S), com mais de 96% de nanolamelas dispersas após o período de tempo considerado.

Em relação às amostras D-PS e D-DC, houve maior precipitação de nanoparticulado na dispersão que utilizou nanolamelas de BN obtidas na rotação de 1500 rpm (amostra D-PS) resultado esperado, uma vez que com o dobro de centrifugação (amostra D-DC) espera-se que somente as lamelas mais esfoliadas fiquem retidas no sobrenadante. No entanto, essa tendência não foi observada nas amostras E-PS (esfoliação padrão a 1500 rpm) e E-DC (esfoliação com o dobro de centrifugação – 3000 rpm), onde as lamelas obtidas com 1500 e 3000 rpm apresentaram a mesma estabilidade após um mês, com 70,6 e 69,6% de nanolamelas dispersas após um mês, respectivamente. Esse fato pode ter ocorrido devido a viscosidade do óleo vegetal ser maior que a dos outros solventes utilizados na esfoliação líquida (IPA e IPA:água), fazendo com que a dispersão das partículas no óleo não tivesse grande alteração com a mudança de rotação na centrífuga.

4.2.6 Considerações sobre os nanofluidos e suas caracterizações

A concentração em massa das partículas adicionadas no óleo vegetal, pelos dois métodos de formulação de nanofluidos variou de 0,005 a 0,010%, sendo baseada em literatura [6,17,18,30,56,61,65,68] e em análises experimentais. Concentrações superiores a esses valores, por exemplo, 0,1%, apresentaram precipitação acentuada das nanopartículas no óleo. A concentração do surfactante em óleo também foi baseada em literatura [58,68,69].

A mesma análise do tempo de ultrassonificação na esfoliação das lamelas de h-BN foi verificada na esfoliação/dispersão desses nanomateriais em óleo vegetal, considerando os tempos de 3, 6, 9 e 18 horas. Essas amostras de nanofluidos obtidas por diferentes tempos de esfoliação foram analisadas por meio de medidas de condutividade térmica e quantificadas pela absorbância no UV-Vis. Contudo, tanto as medidas de condutividade térmica, quanto a quantificação pela absorbância no UV-Vis, não apresentaram diferenças significativas em relação a dispersão de 3 h, ou seja, tempos mais longos de ultrassonificação não influenciaram na quantidade de material esfoliado/disperso nos nanofluidos.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos nanofluidos analisados comprovaram que as nanopartículas de h-BN estão sendo parcialmente dispersas e esfoliadas em lamelas 2D de uma e várias camadas, sem modificação de seu tamanho lateral, mas que existem ainda partículas pouco dispersas/esfoliadas ou aglomerações. Essas mesmas

observações podem ser estendidas às nanopartículas de TiO_2 e aos nanotubos de BN, que também apresentaram partículas lamelares.

Os resultados das análises térmicas (condutividade e difusividade térmica e calorimetria exploratória por varredura - DSC) das formulações de nanofluidos não apresentaram modificação representativa em relação ao fluido não aditivado, contradizendo parte da literatura pesquisada [17,18,57,58,61], mesmo utilizando concentrações, fluidos base e métodos de preparo iguais ou semelhantes. Entretanto, ainda não há consenso no mundo científico sobre as propriedades de fluidos isolantes nanoparticulados [56,58]. Os motivos da falta de mudança nas propriedades térmicas precisam ser melhor investigados, mas acredita-se que a dispersão das nanopartículas no óleo seja crucial para essa propriedade.

A condução do calor em um meio deve-se a dois fenômenos físicos simultâneos: a transferência de energia por meio da vibração da rede e a presença de elétrons livres. Como a vibração da rede é o fenômeno que menos contribui, mesmo em metais, a presença de elétrons livres é o meio mais importante. Considerando que os nanotubos ou nanolamelas de BN e as nanopartículas de TiO_2 não estão conectadas entre si de forma eficiente e estão arranjadas em aglomerações, existe um intervalo entre estes grupos de nanoparticulado, dificultando assim a transferência do calor pelos elétrons livres. Assim, haveria maior eficiência no processo, caso os nanotubos, nanolamelas ou nanopartículas estivessem dispersos mais uniformemente ou se as aglomerações estivessem mais próximas entre si, tendo-se dessa forma, menores intervalos para a transferência eletrônica.

A espectroscopia de impedância demonstrou que os nanofluidos obtiveram maior fator de dissipação em relação ao fluido base, indicando que as dispersões geraram maior dissipação de energia e, conseqüentemente, maior aquecimento do dielétrico, contradizendo a literatura pesquisada [7,61]. Esse aumento da tangente δ pode estar associado à presença de portadores de carga, impurezas (principalmente no caso das dispersões de nanotubos de BN (D-BNNT e D-BNNT,S, como mostram as imagens c,d e i da Figura 23, pág. 85) e a polarização interfacial entre o nanoparticulado e o fluido criando mecanismos locais de condução, devido a diferença de condutividade térmica entre os dois componentes.

Em relação à quantificação e estabilização por meio das absorbâncias no UV-Vis, as amostras apresentaram diferentes graus de precipitação após um mês, salientando que a estabilidade é um dos principais desafios na obtenção dos nanofluidos. O uso de surfactante apresentou melhora significativa na estabilidade, como demonstrado na amostra D-PS,S (dispersão em óleo de nanolamelas de BN obtidas pela esfoliação padrão simultânea – PS – com surfactante) e novos estudos precisam ser elaborados quanto ao uso de surfactante nos

nanofluidos, visando melhor estabilidade e dispersão das nanopartículas no óleo, fato que, poderá ser crucial nos resultados térmicos do material.

5 CONCLUSÕES FINAIS

Por meio da técnica de esfoliação líquida, observou-se que a obtenção de nanopartículas bidimensionais de nitreto de boro pode ser vastamente explorada pela combinação de solventes com a ultrassonificação, não exigindo equipamentos nem processos complexos. No entanto, não é um processo trivial e depende da otimização de inúmeras variáveis, tais como: tipo de solvente, tempo e potência de ultrassom, tempo e rotação de centrifugação, entre outros. De um modo geral, foi notado que o parâmetro mais significativo na obtenção de nanolamelas mais ou menos esfoliadas foi à rotação da centrífuga, a qual tem grande interferência no rendimento do processo que, aliás, é muito limitado em escalas laboratoriais.

O trabalho trouxe contribuições importantes para a otimização da técnica de esfoliação líquida, explorando seus principais parâmetros como, a mistura de solventes, processos de ultrassonificação combinados e simultâneos e a exploração de diferentes rotações na centrifugação. O uso combinado de solventes, explorado por alguns autores [100,103,105] demonstrou favorecer o rendimento do processo, considerando, sobretudo a tensão superficial do sistema solvente-soluto. A pesquisa também concordou com a bibliografia consultada que o aumento da rotação de centrifugação conduz a nanolamelas mais bem esfoliadas, ou seja, com menor número de camadas empilhadas [101,110,114,117].

Em relação ao tempo e ao uso combinado de ultrassom, não foi observado melhora no processo esfoliativo do nitreto de boro, fato que discordou com parte da bibliografia que relacionou o aumento do tempo de ultrassom com partículas mais bem esfoliadas [112], mas demonstrou coerência com o conceito de “comportamento universal” dos materiais lamelares, explicado por Korouspis et al. [117].

Considerando o artigo base da pesquisa [18], o trabalho apresentou otimização no rendimento da técnica de esfoliação líquida, ao utilizar a mistura de solventes, ao invés de somente álcool isopropílico; e, ao alterar a forma de obtenção das nanolamelas esfoliadas, evaporando o solvente do sobrenadante em béquer, ao invés de filtrá-lo com membranas.

Os fluidos nanoaditivados com nanolamelas 2D de h-BN, nanotubos de BN e nanopartículas de TiO_2 não apresentaram melhor capacidade de transferência térmica em relação ao fluido base sem nanoaditivação. Apesar dos resultados contradizerem parte da literatura, o trabalho demonstrou que a formulação de nanofluidos está estritamente vinculada com o tipo de material, equipamentos e condições utilizados. Ainda, em relação ao artigo base [18], as medidas de condutividade térmica a 50 °C dos nanofluidos obtidos foram realizadas

em banho ultratermostático, ao invés de imersas em béquer com água sobre uma chapa aquecida, o que assegurou temperatura constante nas leituras, melhor reprodutividade e precisão nos dados gerados.

Além disso, não foi obtida modificação significativa das outras propriedades térmicas analisadas, difusividade térmica e calorimetria exploratória de varredura. Quanto às propriedades dielétricas, obteve-se aumento no fator de dissipação dos nanofluidos produzidos indicando diminuição das propriedades isolantes do fluido.

Contudo, é questionável se as propriedades térmicas e o fator de dissipação são ou não reduzidos pela adição de nanopartículas, visto que as pesquisas ainda são contraditórias. Os resultados dependem do modo como os nanoaditivos interagem com o meio em que são inseridos e requerem investigação adicional, considerando métodos mais eficientes de dispersão e estabilização dos nanofluidos, características cruciais para obter dados reprodutíveis e confiáveis.

Portanto, apesar de a pesquisa ter demonstrado que os nanofluidos possuem características atrativas em aplicações de transferência de calor, que podem auxiliar no desenvolvimento de equipamentos elétricos com maior longevidade e eficiência, atendendo às tendências de mercado de miniaturização dos sistemas e diminuição do impacto ambiental, a literatura evidenciou que ainda são necessários estudos e experimentos na área devido à grande divergência de dados entre os pesquisadores. Observa-se que a Nanociência e Nanotecnologia carecem de normas e padronizações para a obtenção da reprodutibilidade dos processos. Além do mais, as técnicas de caracterização ainda não são totalmente adequadas para a avaliação de materiais em escala de tamanho tão reduzido em meio líquido, como fluidos nanoaditivados a base de óleos.

Por fim, espera-se que esse trabalho tenha contribuição teórica e prática para as pesquisas e experimentos na linha de pesquisa em fluidos isolantes nanoaditivados, tendo relevância na obtenção física de nanopartículas bidimensionais por meio da esfoliação em meio líquido e na formulação de nanofluidos a base de óleo vegetal, para aplicações em gestões térmicas e elétricas.

6 TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos futuros propõe-se o estudo mais detalhado do uso de surfactante nas dispersões de nanopartículas em óleo vegetal variando concentrações e processos de mistura do sistema óleo-surfactante-nanopartícula, em busca de otimização e de suspensões estáveis para uso em transformadores de potência. Além disso, avaliar as propriedades dos óleos nanoaditivados em comparação com o fluido sem nanoaditivação, seguindo as normas de caracterização da ABNT para óleos isolantes vegetais, a fim de identificar alguma modificação do fluido em função das nanopartículas dispersas.

De um modo geral, sugere-se:

- a. utilizar outros tipos de surfactante;
- b. estudar concentrações de surfactante na estabilização a longo prazo dos fluidos nanoaditivados;
- c. empregar outra base de óleo, por exemplo, o óleo mineral e realizar os mesmos estudos feitos com o óleo vegetal;
- d. explorar alternativas para a dispersão e estabilização das nanopartículas no óleo, sem comprometer as propriedades isolantes do mesmo;
- e. realizar os ensaios de caracterização para óleos isolantes previstos na ABNT e comparar com os fluidos nanoaditivados;
- f. analisar o envelhecimento térmico-oxidativo dos fluidos nanoaditivados.

7 REFERÊNCIAS

- [1] VIANA, A. N. C. et al. **Eficiência energética: fundamentos e aplicações**. 1. ed. Campinas, SP: Elektro, 2012.
- [2] AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Estudo de vida útil econômica e taxa de depreciação**. v. 2. 2000. Disponível em: <<https://goo.gl/cDoHJC>>. Acesso em: 17 set. 2016.
- [3] AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Perdas de energia**. 2016 em: <<https://goo.gl/RrFVYX>>. Acesso em: 18 set. 2016.
- [4] ASSUNÇÃO, T. C. B. N. **Contribuição à modelagem e análise do envelhecimento de transformadores de potência**. 207 f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2007. Disponível em: <<https://goo.gl/IOzS20>>. Acesso em: 17 set. 2016.
- [5] BORGES, G. B. C. **Avaliação do emprego da espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) na determinação de gases gerados pela decomposição de óleos minerais em equipamentos elétricos**. 174 f. Tese (Doutorado em ciências em Engenharia elétrica) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2013. Disponível em: <<http://saturno.unifei.edu.br/bim/0041531.pdf>>. Acesso em: 19 set. 2015.
- [6] DU, Y. F. et al. Effect of ageing on insulating property of mineral Oil-based TiO₂ nanofluids. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON DIELECTRIC LIQUIDS. **Anais...** Beijing: IEEE, p.0–3, 2011.
- [7] DU, B. X.; LI, X. L. High thermal conductivity transformer oil filled with BN nanoparticles. In: IEEE CONFERENCE ON LIQUID DIELECTRICS, JUNE 30 – JULY 3. **Anais...** Bled: IEEE, p.1–4, 2014.
- [8] AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Perdas de energia**. 2016 em: <<https://goo.gl/RrFVYX>>. Acesso em: 18 set. 2016.
- [9] SCARDAZZI, A. Ferramentas para o Monitoramento da Vida Útil de Transformadores. In: FIEE ELÉTRICA 2007. **Anais...** Power transmission and distribution /TLM, 2007. p.1-47.
- [10] BARTLEY, W. H. Investigating transformer failure. In: WEIDMANN-ACTI FIFTH ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE ON NEW DIAGNOSTIC CONCEPTS FOR BETTER ASSET MANAGEMENT. **Anais...** Albuquerque: 2006. p. 1-7.
- [11] WANG, Q. et al. Preparation of three types of transformer oil-based nanofluids and comparative study on the effect of nanoparticle concentrations on insulating property of transformer oil. **Journal of Nanotechnology**, Beijing, v. 2016, p. 1-6, 2016.
- [12] WEN, D. et al. Review of nanofluids for heat transfer applications. **Particuology**, Beijing, v. 7, n. 2, p. 141–150, 2009.

- [13] CHOI, C. et al. Preparation and heat transfer properties of nanoparticle-in-transformer oil dispersions as advanced energy-efficient coolants. **Current Applied Physics**, Republic of Korea, v. 8, n. 6, p. 710–712, 2008.
- [14] CHOI, S. U. S.; EASTMAN, J. A. Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles. In: INTERNATIONAL MECHANICAL ENGINEERING CONGRESS & EXPOSITION. **Anais...** San Francisco: ASME, 1995. p.1–8.
- [15] SMALLEY, R. E. Future Global Energy Prosperity: The Terawatt Challenge. **Material Matters**, Boston, v. 30, n. June 2005, p. 412–417, 2005.
- [16] UNIVERTEC. Transformadores: Aspectos Construtivos dos Transformadores de Potência. Disponível em: <goo.gl/kYhWKw>. Acesso em: 30 jan. 2017.
- [17] TAHA-TIJERINA, J. J. **Multifunctional Nanofluids with 2D nanosheets for thermal management and tribological applications**. 190 f. Thesis (Doctor of Philosophy) – Rice University, Houston, 2013.
- [18] TAHA-TIJERINA, J. J. et al. Electrically insulating thermal nano-oils using 2D fillers. **ACS Nano**, Houston, v. 6, n. 2, p. 1214–1220, 2012.
- [19] WANG, X. Q.; MUJUMDAR, A. S. Heat transfer characteristics of nanofluids: a review. **International Journal of Thermal Sciences**, Singapore, v. 46, p. 1–19, 2007.
- [20] LV, Y. et al. Recent progress in nanofluids based on transformer oil: preparation and electrical insulation properties. **IEEE Electrical Insulation Magazine**, Beijing, v. 30, n. 5, p. 23–32, 2014.
- [21] HAN, Z. **Nanofluids with enhanced thermal transport properties**. 203 f. Thesis (Doctor of philosophy) – Department of Mechanical Engineering, University of Maryland at College Park, Maryland, 2008. Disponível em: <https://goo.gl/7j568D>. Acesso em: 23 set. 2016.
- [22] ALVES, Wendel A. **Química supramolecular e nanotecnologia**. 1. ed. São Paulo: Atheneu, 2014.
- [23] ZARBIN, A. J. G. Química de (Nano)materiais. **Química Nova**, Curitiba, v. 30, n. 6, p. 1469–1479, 2007.
- [24] ZHANG, H. Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials. **ACS nano**, Singapore, v. 9, n. 10, p. 9451–9469, 2015.
- [25] TOMA, Henrique E. **Nanotecnologia Molecular: Materiais e dispositivos**. 1. ed. São Paulo: Blucher, 2016.
- [26] DUMBRE, A. V. Augmentation of Heat Transfer by Using Nano-Fluids. **International Journal of Researchers, Scientists and Developers**, Pune, v. 1, n. 1, p. 7–11, 2013.

- [27] RAJE, K. et al. Molecular Dynamic Simulation of Thermal Conductivity of Electrically Insulating Thermal Nano-Oil. In: PROCEEDINGS OF THE ASME 2012 INTERNATIONAL MECHANICAL ENGINEERING CONGRESS & EXPOSITION. **Anais...** Houston: ASME, 2012. p.1–8.
- [28] PAUL, G. et al. Techniques for measuring the thermal conductivity of nanofluids: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Kharagpur, v. 14, n. 7, p. 1913–1924, 2010.
- [29] DAUNGTHONGSUK, W.; WONGWISES, S. A critical review of convective heat transfer of nanofluids. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Bangkok, v. 11, n. 5, p. 797–817, 2007.
- [30] LI, J. et al. Preparation of a vegetable oil-based nanofluid and investigation of its breakdown and dielectric properties. **IEEE Electrical Insulation Magazine**, Chongqing, v. 28, n. 5, p. 43–50, 2012.
- [31] TRISAKSRI, V.; WONGWISES, S. Critical review of heat transfer characteristics of nanofluids. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Bangkok, v. 11, n. 3, p. 512–523, 2007.
- [32] GHADIMI, A. et al. C. A review of nanofluid stability properties and characterization in stationary conditions. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, Kuala Lumpur, v. 54, n. 17-18, p. 4051–4068, 2011.
- [33] MANNA, I. Synthesis, characterization and application of nanofluid - An overview. **Journal of the Indian Institute of Science**, Kharagpur, v. 89, n. 1, p. 21–33, 2009.
- [34] WANG, X. Q.; MUJUMDAR, A. S. A review on nanofluids - Part I: Theoretical and numerical investigations. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, Singapore, v. 25, n. 4, p. 613–630, 2008.
- [35] SAIDUR, R. et al. A review on applications and challenges of nanofluids. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Kuala Lumpur, v. 15, n. 3, p. 1646–1668, 2011.
- [36] YU, W.; XIE, H. A review on nanofluids: Preparation, stability mechanisms, and applications. **Journal of Nanomaterials**, Shangai, v. 2012, p. 1-17, 2012.
- [37] WU, D. et al. Critical issues in nanofluids preparation, characterization and thermal conductivity. **Current Nanoscience**, Hong Kong, v. 5, p. 103–112, 2009.
- [38] WANG, X. Q.; MUJUMDAR, A. S. A review on nanofluids - Part II: Experiments and applications. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, Singapore, v. 25, n. 4, p. 631–648, 2008.
- [39] MISHRA, P. C. et al. Thermal Conductivity of Nanofluids-An Extensive Literature Review. **International Journal of Engineering Research and Technology**, Bhubaneswar, v. 2, n. 9, p. 734–745, 2013.

- [40] YU, W. et al. Review and Comparison of Nanofluid Thermal Conductivity and Heat Transfer Enhancements. **Heat Transfer Engineering**, Illinois, v. 29, n. 5, p. 432–460, 2008.
- [41] ZHANG, Z. et al. Electrical properties of nano-modified insulating vegetable oil. In: ANNUAL REPORT - CONFERENCE ON ELECTRICAL INSULATION AND DIELECTRIC PHENOMENA. **Anais...** West Lafayette: CEIDP, 2010. p.3–6.
- [42] GODSON, L. et al. Enhancement of heat transfer using nanofluids-An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Chennai, v. 14, n. 2, p. 629–641, 2010.
- [43] MICHAELIDES, E. E. Transport properties of nanofluids. A critical review. **Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics**, Fort Worth, v. 38, n. 1, p. 1–79, 2013.
- [44] MURSHED, S. M. S. et al. Investigations of thermal conductivity and viscosity of nanofluids. **International Journal of Thermal Sciences**, Singapore, v. 47, n. 5, p. 560–568, 2008.
- [45] MURSHED, S. M. S. et al. Enhanced thermal conductivity of TiO₂ - Water based nanofluids. **International Journal of Thermal Sciences**, Singapore, v. 44, n. 4, p. 367–373, 2005.
- [46] LIU, R. et al. Fundamental research on the application of nano dielectrics to transformers. Annual Report - Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. **Anais...** Cancun: CEIDP, 2011. p.423–427.
- [47] YOO, D.-H. et al. Study of thermal conductivity of nanofluids for the application of heat transfer fluids. **Thermochimica Acta**, Busan, v. 455, n. 1-2, p. 66–69, 2007.
- [48] XIE, H. et al. Thermal Conductivity of Suspensions Containing Nanosized SiC Particles. **International Journal of Thermophysics**, Shanghai, v. 23, n. 2, p. 571–580, 2002.
- [49] XIE, H.; WANG, J.; XI, T.; et al. Thermal conductivity enhancement of suspensions containing nanosized alumina particles. **Journal of Applied Physics**, Shanghai, v. 91, n. 7, p. 4568–4572, 2002.
- [50] KEBLINSKI, P. et al. Mechanisms of heat flow in suspensions of nano-sized particles (nanofluids). **Heat and mass transfer**, New York, v. 45, p. 855–863, 2002.
- [51] LI, Y. et al. A review on development of nanofluid preparation and characterization. **Powder Technology**, Xi'an, v. 196, n. 2, p. 89–101, 2009.
- [52] EVANS, W. et al. Role of Brownian motion hydrodynamics on nanofluid thermal conductivity. **Applied Physics Letters**, New York, v. 88, n. 9, p. 3–5, 2006.
- [53] CHOI, S. U. S. et al. Anomalous thermal conductivity enhancement in nanotube suspensions. **Applied Physics Letters**, Argonne, v. 79, n. 14, p. 2252–2254, 2001.

- [54] ZHI, C. et al. Highly thermo-conductive fluid with boron nitride nanofillers. **ACS Nano**, Ibaraki, v. 5, n. 8, p. 6571–6577, 2011.
- [55] SADRI, R. et al. An experimental study on thermal conductivity and viscosity of nanofluids containing carbon nanotubes. **Nanoscale research letters**, Kuala Lumpur, v. 9, n. 1, p. 1-16, 2014.
- [56] THOMAS, S. et al. Investigations on Transient Natural Convection in Boron Nitride-Mineral Oil Nanofluid Systems. In: INTERNATIONAL MECHANICAL ENGINEERING CONGRESS & EXPOSITION. **Anais...** Houston: Proceedings of the ASME, 2012. p.1-8.
- [57] LI, Y. et al. Investigation on two abnormal phenomena about thermal conductivity enhancement of BN / EG nanofluids. **Nanoscale research letters**, v. 6, n. 443, p. 2–8, 2011.
- [58] ILHAN, B. et al. Experimental investigation of heat transfer enhancement and viscosity change of hBN nanofluids. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 77, p. 272–283, 2016.
- [59] ZHANG, Z. et al. Electrical properties of nano-modified insulating vegetable oil. In: CONFERENCE ON ELECTRICAL INSULATION AND DIELECTRIC PHENOMENA. **Anais...** West Lafayette: CEIDP, 2010. p. 3–6.
- [60] ZHOU, J. Q. et al. AC and lightning breakdown strength of transformer oil modified by semiconducting nanoparticles. In: CONFERENCE ON ELECTRICAL INSULATION AND DIELECTRIC PHENOMENA. **Anais...** Cancun: CEIDP, 2011. p.652–654.
- [61] DU, B. X. et al. Effects of BN nanoparticles on thermal conductivity and breakdown strength of vegetable oil. In: IEEE 11TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PROPERTIES AND APPLICATIONS OF DIELECTRIC MATERIALS. **Anais...** Sydney: ICPADM, 2015. p.476–479.
- [62] DU, B. et al. Preparation and breakdown strength of Fe₃O₄ nanofluid based on transformer oil. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HIGH VOLTAGE ENGINEERING AND APPLICATION. **Anais...** Shanghai: IEEE, 2012. p.311–313.
- [63] DU, Y. F. et al. Breakdown properties of transformer oil-based TiO₂ nanofluid. In: CONFERENCE ON ELECTRICAL INSULATION AND DIELECTRIC PHENOMENA. **Anais...** West Lafayette: CEIDP, 2010. p.3–6.
- [64] LV, Y. Z. et al. Experimental investigation of breakdown strength of mineral oil-based nanofluids. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON DIELECTRIC LIQUIDS. **Anais...** Trondheim: IEEE, CEIDP, 2011. p.11–13.
- [65] PUGAZHENDHI, S. C. Experimental evaluation on dielectric and thermal characteristics of nano filler added transformer oil. In: CONFERENCE ON HIGH VOLTAGE ENGINEERING AND APPLICATION. **Anais...** Shanghai: IEEE, 2012. p.207–210.

- [66] ZHI-FENG, H. U. et al. Thermal Aging Properties of Transformer Oil-Based TiO₂ Nanofluids. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON DIELECTRIC LIQUIDS. **Anais...** Bled: IEEE, 2014. p.1–4.
- [67] LIU, J. et al. Dielectric frequency response of oil-paper composite insulation modified by nanoparticles. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, Sichuan, v. 19, n. 2, p. 510–520, 2012.
- [68] ATIYA, E. G. et al. Dispersion behavior and breakdown strength of transformer oil filled with TiO₂ nanoparticles. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, Tanta, v. 22, n. 5, p. 2463–2472, 2015.
- [69] MANSOUR, D. E. A. et al. Effect of Titania Nanoparticles on the Dielectric Properties of Transformer Oil - Based Nanofluids. In: CONFERENCE ON ELECTRICAL INSULATION AND DIELECTRIC PHENOMENA. **Anais...** Montreal: CEIDP, 2012. p.295–298.
- [70] RAFIQ, M. et al. Insulating and aging properties of transformer oil-based TiO₂ nanofluids. In: CONFERENCE ON ELECTRICAL INSULATION AND DIELECTRIC PHENOMENA. **Anais...** Des Moines: CEIDP, 2014. p.457–461.
- [71] HWANG, J. G. et al. Electron Scavenging by Conductive Nanoparticles in Oil Insulated Power Transformers. In: ELECTROSTATICS JOINT CONFERENCE. **Anais...** Boston: IEEE-IAS, 2009. p.1–12.
- [72] YAYA, A. et al. Layered Nanomaterials-A Review. **Global Institute for Research & Education**, Ghana, v. 1 (2), n. January, p. 32–41, 2012.
- [73] NICOLOSI, V. et al. Liquid Exfoliation of Layered Materials. **Science**, Dublin, v. 340, n. 21 June, p. 1226419-1/18, 2013.
- [74] BUTLER, S. Z. et al. Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene. **ACS Nano**, Ohio, v. 7, n. 4, p. 2898–2926, 2013.
- [75] PEIERLS, R. E. Quelques proprietes typiques des corps solides. **Annales de l'institut Henri Poincaré**, v. 5, n. 3, p. 177-222, 1935 Ann.
- [76] LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. **Course of Theoretical Physics, vol 5**. 3. ed. Nauka: Pergamon International Library, 1980.
- [77] GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Mater.**, Manchester, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007.
- [78] MEYER, J. C. et al. The structure of suspended graphene sheets. **Nature**, Stuttgart, v. 446, n. 1, p. 60–63, 2007.
- [79] NOVOSELOV, K. S. et al. Two-dimensional atomic crystals. **PNAS**, Manchester, v. 102, n. 30, p. 10451–10453, 2005.

- [80] COLEMAN, J. N. et al. Two-Dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. **Science**, Dublin, v. 331, n. 4 February, p. 568–571, 2011.
- [81] GOLBERG, D. et al. Boron nitride nanotubes and nanosheets. **Acs Nano**, Ibaraki, v. 4, n. 6, p. 2979–2993, 2010.
- [82] KOPELIOVICH, Dimitri. Boron nitride as solid lubricant. **SubsTech**, 2012. Disponível em:
<http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=boron_nitride_as_solid_lubricant>. Acesso: 18 set. 2016.
- [83] EICHLER, J.; LESNIAK, C. Boron nitride (BN) and BN composites for high-temperature applications. **Journal of the European Ceramic Society**, Kempton, v. 28, n. 5, p. 1105–1109, 2008.
- [84] LIN, Y.; CONNELL, J. W. Advances in 2D boron nitride nanostructures: nanosheets, nanoribbons, nanomeshes, and hybrids with graphene. **Nanoscale**, Hampton, v. 4, n. 22, p. 6908–6939, 2012.
- [85] ALEM, N. et al. Atomically thin hexagonal boron nitride probed by ultrahigh-resolution transmission electron microscopy. **Physical Review B**, Berkeley, v. 80, n. 15, p. 155425, 1–7, 2009.
- [86] WANG, Y. et al. Boron nitride nanosheets : large-scale exfoliation in methanesulfonic acid and their composites with polybenzimidazole. **Journal of Materials Chemistry**, Shanghai, v. 21, p. 11371–11377, 2011.
- [87] MEZIANI, M. J. et al. Boron Nitride Nanomaterials for Thermal Management Applications. **ChemPhysChem**, Clemson, v. 16, n. 7, p. 1339–1346, 2015.
- [88] JO, I. et al. Thermal Conductivity and Phonon Transport in Suspended Few- Layer Hexagonal Boron Nitride. **Nano Letters**, Austin, v. 13, p. 550–554, 2013.
- [89] FIUME, M. M. et al. Safety Assessment of Boron Nitride as used in cosmetics. **International Journal of Toxicology**, Washington, v. 34, n. 3, p. 535–605, 2015.
- [90] ENGLER, M. et al. Hexagonal Boron Nitride (hBN): Applications from Metallurgy to Cosmetics. **CFI. Ceramic forum international**, Dresden, v. 84, n. 12, p. 49–53, 2007.
- [91] NIU, L. et al. Production of Two-Dimensional Nanomaterials via Liquid-Based Direct Exfoliation. **Small**, Hong Kong, v.12, n. 3, p. 272–293, 2015.
- [92] PACILÉ, D. et al. The two-dimensional phase of boron nitride: Few-atomic-layer sheets and suspended membranes. **Applied Physics Letters**, Berkeley, v. 92, n. 13, p. 133107, 1–3, 2008.

- [93] DEEPIKA. et al. High-Efficient Production of Boron Nitride Nanosheets via an Optimized Ball Milling Process for Lubrication in Oil. **Scientific Reports**, Victoria, v. 4, n. 7288, p. 1-6, 2014.
- [94] RAFIEI-SARMAZDEH, Z. et al. Large-scale exfoliation of hexagonal boron nitride with combined fast quenching and liquid exfoliation strategies. **Journal of Materials Science**, Tehran, v. 51, n. 6, p. 3162–3169, 2016.
- [95] XU, M. et al. Graphene-like two-dimensional materials. **Chemical Reviews**, Hangzhou, v. 113, n. 5, p. 3766–3798, 2013.
- [96] LI, C. et al. Fabrication of two-dimensional nanosheets via water freezing expansion exfoliation. **Nanotechnology**, Jinan, v. 25, n. 49, p. 495302,1-6, 2014.
- [97] CAO, L. et al. Large-scale exfoliation of hexagonal boron nitride nanosheets in liquid phase. **Materials Express**, Ohio, v. 4, n. 2, p. 165–171, 2014.
- [98] BAO, J. et al. Synthesis and applications of two-dimensional hexagonal boron nitride in electronics manufacturing. **Electronic Materials Letters**, Shanghai, v. 12, n. 1, p. 1–16, 2016.
- [99] NAG A. et al. Graphene Analogues of BN: Novel Synthesis and Properties. **ACS nano**, Bangalore, v. 4, n. 3, p. 1539–1544, 2010.
- [100] HALIM, U. et al. A rational design of cosolvent exfoliation of layered materials by directly probing liquid-solid interaction. **Nature communications**, Los Angeles, v. 4, n. 2213, p. 1-7, 2013.
- [101] BHIMANAPATI, G. R. et al. Large-scale synthesis and functionalization of hexagonal boron nitride nanosheets. **Nanoscale**, Pennsylvania, v. 6, n. 002, p. 11671–11675, 2014.
- [102] MA, P.; SPENCER, J. T. Non-covalent stabilization and functionalization of boron nitride nanosheets (BNNSs) by organic polymers: formation of complex BNNSs-containing structures. **Journal of Materials Science**, Syracuse, v. 50, n. 1, p. 313–323, 2014.
- [103] MARSH, K. L. et al. Co-solvent exfoliation and suspension of hexagonal boron nitride. **Chem. Comm.**, Los Angeles, v. 51, n. 1, p. 187–190, 2015.
- [104] MORISHITA, T. et al. A high-yield ionic liquid-promoted synthesis of boron nitride nanosheets by direct exfoliation. **Chem. Comm.**, Aichi, v. 51, p. 12068–12071, 2015.
- [105] HERNANDEZ, Y. et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. **Nature nanotechnology**, Dublin, v.3, n. September, p. 563–568, 2008.

- [106] ZHOU, K. G. et al. A mixed-solvent strategy for efficient exfoliation of inorganic graphene analogues. **Angewandte Chemie - International Edition**, Lanzhou, v. 50, n. 46, p. 10839–10842, 2011.
- [107] SMITH, R. J. et al. Large-scale exfoliation of inorganic layered compounds in aqueous surfactant solutions. **Advanced Materials**, Dublin, v. 23, n. 34, p. 3944–3948, 2011.
- [108] XIE, S. et al. Boron nitride nanosheets as barrier enhancing fillers in melt processed composites. **Nanoscale**, Dublin, v. 7, n. 10, p. 4443–4450, 2015.
- [109] CUNNINGHAM, G. et al. Solvent Exfoliation of Transition Metal Dichalcogenides: Dispersibility of Exfoliated Nanosheets Varies Only Weakly between Compounds. **ACS Nano**, Dublin, v. 6, n. 4, p. 3468–3480, 2012.
- [110] ZHI, B. C. et al. Large-Scale fabrication of Boron Nitride Nanosheets and Their Utilization in Polymeric Composites with Improved Thermal and Mechanical Properties. **Advanced materials**, Ibaraki, v. 21, p. 2889–2893, 2009.
- [111] ŠTENGL, V. et al. Ultrasound exfoliation of inorganic analogues of graphene. **Nanoscale Research Letters**, Rěz, v. 9, n. 167, p. 1-14, 2014.
- [112] DURGE, R. et al. Effect of Sonication Energy on the Yield of Graphene Nanosheets by Liquid-phase Exfoliation of Graphite. **Procedia Engineering**, Nagpur, v. 97, p. 1457–1465, 2014.
- [113] HAN, W. Q. et al. Structure of chemically derived mono- and few-atomic-layer boron nitride sheets. **Applied Physics Letters**, Upton, v. 93, n. 22, p. 223103,1-3, 2008.
- [114] KHAN, U. et al. Size selection of dispersed, exfoliated graphene flakes by controlled centrifugation. **Carbon**, Dublin, v. 50, n. 2, p. 470–475, 2012.
- [115] LYONS, P. E. et al. The relationship between network morphology and conductivity in nanotube films. **Journal of Applied Physics**, Dublin, v. 104, n. 4, p. 044302,1-8, 2008.
- [116] LIN, Z. et al. Exfoliated hexagonal boron nitride-based polymer nanocomposite with enhanced thermal conductivity for electronic encapsulation. **Composites Science and Technology**, Atlanta, v. 90, p. 123–128, 2014.
- [117] KOUROUPIS-AGALOU, K. et al. Fragmentation and exfoliation of 2-dimensional materials: a statistical approach. **Nanoscale**, Bologna, v. 6, n. 11, p. 5926–33, 2014.
- [118] FONSECA, Martha R. M. da. **Interatividade química: cidadania, participação e transformação: volume único**. 1. ed. São Paulo: FTD, 2003.
- [119] BURKE, John. Solubility Parameters: Theory and application. **The book and paper group annual**, v. 3, 1984. Disponível em: < <http://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/v03/bp03-04.html>>. Acesso em: 24 set. 2016.

- [120] HANSEN, Charles M. **Hansen solubility parameters**: a user's handbook. 2. ed. CRC press: 2007.
- [121] LIN, Y. et al. Soluble, exfoliated hexagonal boron nitride nanosheets. **Journal of Physical Chemistry Letters**, Hampton, v. 1, n. 1, p. 277–283, 2010.
- [122] RATHOD, N.; HATZIKIRIAKOS, S. G. The effect of surface energy of boron nitride on polymer processability. **Polymer Engineering and Science**, Vancouver, v. 44, n. 8, p. 1543–1550, 2004.
- [123] LIN, Y. et al. Aqueous dispersions of few-layered and monolayered hexagonal boron nitride nanosheets from sonication-assisted hydrolysis: Critical role of water. **Journal of Physical Chemistry C**, Hampton, v. 115, n. 6, p. 2679–2685, 2011.
- [124] KHAN, U. et al. Polymer reinforcement using liquid-exfoliated boron nitride nanosheets. **Nanoscale**, Dublin, v. 5, n. 2, p. 581–7, 2013.
- [125] YANG, H. et al. Dielectric nanosheets made by liquid-phase exfoliation in water and their use in graphene-based electronics. **2D Materials**, Manchester, v. 1, n. 011012, p. 1-10, 2014.
- [126] TIANO, A. et al. Thermodynamic Approach to Boron Nitride Nanotube Solubility and Dispersion. **Nanoscale**, Hampton, v. 8, p. 4348–4359, 2016.
- [127] YU, J. et al. Narrowed bandgaps and stronger excitonic effects from small boron nitride nanotubes. **Chemical Physics Letters**, Canberra, v. 476, p. 240–243, 2009.
- [128] SUN, C. et al. Recent development of the synthesis and engineering applications of one-dimensional boron nitride nanomaterials. **Journal of Nanomaterials**, Jinan, v. 2010, p. 1-16, 2010.
- [129] KUCHIBHATLA, S. V. N. T. et al. One dimensional nanostructured materials. **Progress in Materials Science**, Orlando, v. 52, n. 5, p. 699–913, 2007.
- [130] SURYAVANSHI, A. P. et al. Elastic modulus and resonance behavior of boron nitride nanotubes. **Applied Physics Letters**, Urbana, v. 84, n. 14, p. 2527–2529, 2004.
- [131] RUBIO, A. et al. Theory of graphitic boron nitride nanotubes. **Physical Review B**, Berkeley, v. 49, n. 7, p. 5081–5084, 1994.
- [132] CHOPRA, N. G. et al. Boron nitride nanotubes. **Science**, Berkeley, v. 269, n. 5226, p. 966-967, 1995.
- [133] CHEN, H. et al. Purification of boron nitride nanotubes. **Chemical Physics Letters**, Canberra, v. 425, n. 4-6, p. 315–319, 2006.
- [134] ZHI, C. Y. et al. Boron nitride nanotubes: functionalization and composites. **Journal of Materials Chemistry**, Ibaraki, v. 18, n. 33, p. 3900-3908, 2008.

- [135] GOLBERG, D. et al. Boron Nitride Nanotubes. **Advanced Materials**, Ibaraki, v. 19, n. 18, p. 2413-2432, 2007.
- [136] PAKDEL A. et al. Low-dimensional boron nitride nanomaterials. **Materials today**, Ibaraki, v. 15, n. 6, p. 256-265, 2014.
- [137] TIANO, A. L. et al. Boron nitride nanotube: synthesis and applications. **Nanosensors, Biosensors and Info-Tech sensors and systems**, Hampton, v. 9060, p. 906006,1-19, 2014.
- [138] YU, J. et al. Dispersion of boron nitride nanotubes in aqueous solution with the help of ionic surfactants. **Solid State Communications**, Canberra, v. 149, p. 763–766, 2009.
- [139] GEVKO, P. et al. Optical absorption of boron nitride nanomaterials. **Physica Status Solidi (B) Basic Research**, Novosibirsk, v. 245, n. 10, p. 2107–2110, 2008.
- [140] NYANKSON, E. et al. Nanosstructured TiO₂ and their energy applications - A review. **Journal of Engineering and Applied Sciences**, Alabama, v. 8, n. 10, p. 871–886, 2013.
- [141] CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis , Properties , Modifications , and Applications. **Chem. Soc. Rev.**, Berkeley, v. 107, n. 7, p. 2891–2959, 2007.
- [142] SMART, L. E.; MOORE, E. A. **Solid state chemistry: an introduction**. 3. ed. London: Taylor & Francis, 2005.
- [143] BUMBRAH, G. S.; SHARMA, R. M. Raman spectroscopy - Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse. **Egyptian Journal of Forensic Sciences**, Patiala, v. 6, n. 3, p. 209–215, 2016.
- [144] HAHN, D. **Raman Scattering Theory**. 13 f. Department of Mechanical and Aerospace Engineering. University of Florida. Florida, 2007. Disponível em: <<http://plaza.ufl.edu/dwhahn/Raman%20Scattering%20Theory.pdf>>. Acesso em: 10 jan. 2017.
- [145] SANTOS, W. N. DOS. O método de fio quente: técnica em paralelo e técnica de superfície. **Cerâmica**, São Carlos, v. 48, n. 306, p. 86–91, 2002.
- [146] ASSAEL, M. J.; ANTONIADIS, K. D.; WAKEHAM, W. A. Historical Evolution of the Transient Hot-Wire Technique. **Thermophys**, Thessaloniki, v. 31, p. 1051–1072, 2010.
- [147] KLEINSTREUER, C.; FENG, Y. Experimental and theoretical studies of nanofluid thermal conductivity enhancement: a review. **Nanoscale research letters**, Raleigh, v. 6, n. 1, p. 1-13, 2011.

- [148] GILL, P. et al. Differential scanning calorimetry techniques: applications in biology and nanoscience. **Journal of biomolecular techniques: JBT**, Theran, v. 21, n. 4, p. 167–193, 2010.
- [149] NETZSCH. Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC)/Análise Térmica Diferencial (DTA). Disponível em: < <https://goo.gl/AyRfbl>>. Acesso em: 15 out. 2016.
- [150] ABOUL-GHEIT, A. K. et al. Characterization of oils by differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**, Cairo, v. 306, n. 1–2, p. 127–130, 1997.
- [151] SCHOLZ, R. C. **Avaliação do Comportamento dielétrico dos materiais isolantes utilizados em transformadores de distribuição por meio de espectroscopia dielétrica**. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
- [152] DEVICES, D. **KD2 Pro Thermal Properties Analyzer, Operator's Manual**. Pullman, WA, 2016.
- [153] BIZETO, M. A.; SHIGUIHARA, A. L.; CONSTANTINO, V. R. L. Layered niobate nanosheets: building blocks for advanced materials assembly. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 17, p. 2512, 2009.
- [154] ROBERT, R. et al. Corrente de absorção e reabsorção em dielétricos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, Curitiba, v. 30, n. 3, p. 3307–9, 2008.
- [155] NELSON, J. K.; HU, Y. Nanocomposite dielectrics—properties and implications. **Journal of Physics D: Applied Physics**, New York, v. 38, n. 2, p. 213–222, 2005.
- [156] TANAKA, T. et al. Polymer Nanocomposites as Dielectrics and Electrical Insulation – Perspectives for Processign Technologies, Material Characterization and Future Applications. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, Hibikino, v. 11, n. 5, p. 763–784, 2004.